

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC781 U.S. PTO
10/026973
12/27/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年12月28日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-401154

出 願 人
Applicant(s):

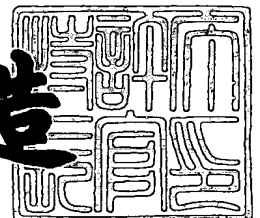
株式会社日立製作所

T. Hattori et al
fld 12-27-01
703-684-1120
T+A-109

2001年11月16日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3101156

【書類名】 特許願

【整理番号】 H00022611

【提出日】 平成12年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/30

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 服部 孝司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 後藤 泰子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 佐藤 秀寿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 田中 稔彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 白石 洋

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100080001

【弁理士】

【氏名又は名称】 筒井 大和

【電話番号】 03-3366-0787

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006909

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フォトマスク、その製造方法、パターン形成方法および半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス基板上に、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンを有することを特徴とするフォトマスク。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のフォトマスクにおいて、上記ガラス基板が部分的に露光光の位相を反転する位相シフタの構造を有し、前記位相シフタの上に前記微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンを有することを特徴とするフォトマスク。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のフォトマスクにおいて、前記遮光体パターン中には粒径の異なる複数の微粒子状物質が含まれていることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のフォトマスクにおいて、前記微粒子状物質の露光光に対する屈折率が、前記バインダーとは異なることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のフォトマスクにおいて、前記微粒子状物質が無機物であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフォトマスクにおいて、前記微粒子状物質がカーボンであることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のフォトマスクにおいて、前記遮光体パターンの透過率が、露光波長 1 0 0 n m 以上、5 0 0 n m 以下において 1 6 % 以下であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のフォトマスクにおいて、前記遮光体パターンの透過率が、露光波長 1 0 0 n m 以上、7 0 0 n m 以下において 1 6 % 以下であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のフォトマスクにおいて、前記遮光体パターンの透過率が、露光波長 1 0 0 n m 以上、5 0 0 n m 以下において 1 % 以下であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 1 0】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のフォトマスクにおいて、前記遮光体パターンの透過率が、露光波長 1 0 0 n m 以上、7 0 0 n m 以下において 1 % 以下であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 1 1】 請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載のフォトマスクにおいて、前記微粒子状物質の粒径が 2 0 0 n m 以下であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のフォトマスクにおいて、前記遮光体パターンにおける前記微粒子状物質の含量が、1 0 % 以上、9 9 % 以下であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 1 3】 請求項 2 ～ 1 2 のいずれかに記載のフォトマスクにおいて、前記位相シフタが塗布形成ガラスであることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 1 4】 請求項 2 ～ 1 2 のいずれかに記載のフォトマスクにおいて、前記位相シフタが前記ガラス基板を掘り込む構造で達成されることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 1 5】 ガラス基板上に、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を形成する工程と、前記膜を露光する工程と、前記膜を現像して遮光体パターンを形成する工程とを有することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 1 6】 部分的に露光光の位相を反転する位相シフタの構造と、前記露光光が透過することを遮る遮光体とを透明なマスク基体に有するフォトマスクの製造方法において、前記マスク基体上に感光性ガラスを形成する工程、該感光性ガラスを露光、現像して位相シフタを形成する工程、該位相シフタ上に微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を形成する工程、該微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を露光、現像して遮光体パターンを形成する工程を有することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 1 7】 部分的に露光光の位相を反転する位相シフタの構造と、前記露光光が透過することを遮る遮光体とを透明なマスク基体に有するフォトマスクの製造方法において、前記マスク基体上に塗布ガラス膜を形成する工程、該塗布ガラス膜上にレジストを塗布する工程、該レジストを露光、現像しレジストパターンを形成する工程、該レジストパターンをマスクに塗布ガラス膜をエッチン

グする工程、該レジストパターンを除去して位相シフトパターンを形成する工程、該位相シフトパターン上に微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を形成する工程、該微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を露光、現像して遮光体パターンを形成する工程を有することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 1 8】 部分的に露光光の位相を反転する位相シフトの構造と、前記露光光が透過することを遮る遮光体とを透明なマスク基体に有するフォトマスクの製造方法において、前記マスク基体上にレジストを塗布する工程、該レジストに所望のシフトパターンを露光、現像しレジストパターンを形成する工程、該レジストパターンをマスクにマスク基体を加工する工程、該レジストパターンを除去して位相シフトパターンを形成する工程、該位相シフトパターン上に微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を形成する工程、該微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を露光、現像して遮光体パターンを形成する工程を有することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 1 9】 請求項 1 6 ～ 1 8 のいずれかに記載のフォトマスクの製造方法において、露光位置合わせを行なうための基準マークを金属膜で予め前記マスク基体上に形成しておき、該基準マークの位置を参照してシフトパターンの形成のための露光処理と、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜からなる遮光体パターンの形成のための露光処理とを行なうことを特徴としたフォトマスクの製造方法。

【請求項 2 0】 請求項 1 5 ～ 1 9 のいずれかに記載のフォトマスクの製造方法において、前記微粒子状物質が無機物であることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 2 1】 請求項 1 5 ～ 2 0 のいずれかに記載のフォトマスクの製造方法において、前記微粒子状物質がカーボンであることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 2 2】 請求項 1 5 ～ 2 1 のいずれかに記載のフォトマスクの製造方法において、露光波長 1 0 0 nm 以上、5 0 0 nm 以下における前記遮光体パターンの透過率が 1 6 % 以下であることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 2 3】 請求項 1 5 ～ 2 1 のいずれかに記載のフォトマスクの製造方法において、露光波長 1 0 0 n m 以上、7 0 0 n m 以下における前記遮光体パターン部の透過率が 1 6 % 以下であることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 2 4】 請求項 1 5 ～ 2 1 のいずれかに記載のフォトマスクの製造方法において、露光波長 1 0 0 n m 以上、5 0 0 n m 以下における前記遮光体パターンの透過率が 1 % 以下であることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 2 5】 請求項 1 5 ～ 2 1 のいずれかに記載のフォトマスクの製造方法において、露光波長 1 0 0 n m 以上、7 0 0 n m 以下における前記遮光体パターンの透過率が 1 % 以下であることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 2 6】 請求項 1 5 ～ 2 5 のいずれかに記載のフォトマスクの製造方法において、前記微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を露光する工程は、電子線による描画であることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 2 7】 請求項 1 5 ～ 2 6 のいずれかに記載のフォトマスクの製造方法において、チャージアップ防止処理を施してシフトパターン及び微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜からなる遮光体パターンを形成するための露光を行なうことを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 2 8】 請求項 1 5 ～ 2 7 のいずれかに記載のフォトマスクの製造方法において、前記微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンの形成後に、前記遮光体パターンにエネルギーを与えることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 2 9】 被加工基板上に感光性組成物からなる膜を形成する工程、所定のパターンが形成された請求項 1 ～ 1 4 のいずれかに記載のフォトマスクを介して前記感光性組成物からなる膜を露光する工程、前記感光性組成物からなる膜を現像することにより、前記被加工基板上に感光性組成物のパターンを形成する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 3 0】 請求項 2 9 に記載のパターン形成方法において、露光光の波長が 1 0 0 n m 以上、7 0 0 n m 未満であることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 3 1】 請求項 2 9 または 3 0 に記載のパターン形成方法において、前記現像において水性アルカリ現像液を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 3 2】 請求項 2 9、3 0 または 3 1 に記載のパターン形成方法により、半導体基板上にレジストパターンを形成する工程、前記レジストパターンをもとに、前記半導体基板をエッチング加工する工程、もしくはイオンを打ち込む工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3 3】 マスク基体上に、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を形成する工程と、前記膜を露光する工程と、前記膜を現像して遮光体パターンを形成する工程と、前記マスク基体にエネルギーを供給することでバインダーを低減し、前記遮光体パターン中において、前記微粒子状物質の方が、前記バインダーよりも相対的に多くなるように構成する工程とを有することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項 3 4】 マスク基体上に、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を形成する工程と、前記膜を露光する工程と、前記膜を現像して遮光体パターンを形成する工程と、前記マスク基体にエネルギーを供給することでバインダーを除去し、前記遮光体パターンを前記微粒子状物質で構成する工程とを有することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フォトマスク、その製造方法、パターン形成方法および半導体装置の製造技術に関し、特に、紫外光、遠紫外光または真空紫外光等を光源とするフォトリソグラフィ技術に適用して有効な技術に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体集積回路装置(L S I : Large Scale Integrated circuit)の製造においては、微細パターンを半導体ウエハ上に形成する方法として、リソグラフィ技術が用いられる。このリソグラフィ技術としては、フォトマスク上に形成されてい

るパターンを縮小投影光学系を介して半導体ウエハ上に繰り返し転写する、いわゆる光学式投影露光方法が主流となっている。露光装置の基本構成については、例えば特開2000-91192号公報に示されている。

【0003】

投影露光法における半導体ウエハ上での解像度 R は、一般に、 $R = k \times \lambda / NA$ で表現される。ここに k はレジスト材料やプロセスに依存する定数、 λ は照明光の波長、 NA は投影露光用レンズの開口数である。この関係式から分かるように、パターンの微細化が進むにつれて、より短波長の光源を用いた投影露光技術が必要とされている。現在、照明光源として水銀ランプの g 線($\lambda = 438 \text{ nm}$)、 i 線($\lambda = 365 \text{ nm}$)や KrF エキシマレーザ($\lambda = 248 \text{ nm}$)を用いた投影露光装置によって、 LSI の製造が行なわれている。更なる微細化を実現する目的で、より短波長の ArF エキシマレーザ($\lambda = 193 \text{ nm}$)や F_2 エキシマレーザ($\lambda = 157 \text{ nm}$)の採用が検討されている。

【0004】

通常の写真マスクは、露光光に透明な石英ガラス基板上に遮光膜としてクロム等からなる薄膜を形成した構造を有する。このような写真マスクは、石英板にクロム膜がついた基板の上に、レジストを塗布し、それをあらかじめ用意した所望のパターン形状に露光し、さらに現像して、レジストのパターンを作り、そのレジストのパターンを使ってクロムをエッチングすることで製造されている。このような通常の写真マスクでは、クロム膜のエッチングやレジスト剥離、洗浄工程が必要となるため、その製造に時間がかかるとともにコストも高い。

【0005】

一方、例えば特開平5-289307号公報には、遮光膜としてクロムではなくフォトレジストを用いる写真マスクが開示されている。これは、フォトレジストが ArF 等のような短波長光に対して遮光性を有することを利用したマスクである。この技術では、写真マスクをクロムのエッチング工程を含むことなく製造できるので、マスクコスト低減の効果が期待できる。また、クロムのエッチング工程を含まないことから、パターン寸法の精度確保の面で有利である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記遮光膜としてフォトレジストを用いるフォトマスク技術（以下、レジスト遮光体マスク技術という）においては、以下の課題があることを本発明者らは見出した。

【0007】

すなわち、図9に示すように、通常のレジスト材料は、波長230nmより長い波長の光に対して十分な遮光性を得ることができず、遮光材として十分に機能しないという問題がある。すなわち、上記レジスト遮光体マスク技術では、例えば波長が248nmのKrFエキシマレーザ露光や、波長が365nmのi線露光に適用できないという問題がある。なお、図9にはフェノール樹脂をベースレジジンとするレジストの場合のOD値を示している。ここでOD値とは、入射光を I_{in} 、透過光を I_{out} としたとき、 $-\log_{10}(I_{out}/I_{in})$ で表される値のことである。また透過率T%は、 $100 \times I_{out}/I_{in}$ であることから、 $OD = -\log(T/100)$ で表される。OD値が大きいものほど、光の透過率は小さくなる。通常のベンゼン環を含有するレジストでは、図9とほぼ同じように、230nmより波長の長い光ではOD値が小さい、つまりは透過率が高いため、十分な遮光性が得られない。

【0008】

パターンの微細化が進むにつれて、マスクパターンの加工精度が厳しくなると同時にパターンデータ量の増加に伴う、フォトマスク製造コストの増大の問題が顕著になってきている。一般に、1品種の半導体集積回路素子を製造する為には、例えば20～40枚程度のフォトマスクを用いるため、フォトマスク製造コストの増大は極めて大きい問題である。

【0009】

ところで、そのような状況の中にあって、現在、半導体装置の高集積化、高速動作化のために回路パターンを微細化する必要があり、それに伴って露光光の波長を短くする方向で技術開発が進められている。しかし、露光波長を短波長化するとレンズ材料が CaF_2 のような希少で高価な材料になり、また光学部材の照射ダメージが大きくなって部品寿命が短くなる。このようなことから短波長露光

は高価なものとなる。

【0010】

また、通常、半導体装置等におけるポリウムゾーンの製造にはKrFエキシマレーザやi線が露光光に用いられており、上記レジスト遮光体マスク技術における適応波長の問題は大きな問題である。本発明者らの検討によれば、上記レジスト遮光体マスク技術を単純に用いると、ArFエキシマレーザ露光を随所に用いる必要が生じ、フォトマスクは安くなったとしてもトータルの製造コストはむしろ高くなることが見出された。したがって、コスト削減のためには微細化がコスト上昇を上回るメリットを持つ工程のみ短波長露光を適用し、他の工程は比較的成本のかからない露光を行うことが好ましい。

【0011】

また、システムLSIの時代を迎え、少量多品種のLSIを短期間に開発、製造する必要が高まっている。上述のようにLSIを製造するには20～40枚程度のフォトマスクを用いる為、フォトマスクの製造TAT(Turn Around Time)がLSIの開発競争力の原動力となる。特にシステムLSIでは配線層のデバック率が高いため、この層のフォトマスクを短期間に、しかも低コストで供給することがLSIの短期間開発、コスト低減に役立つ。

【0012】

さらに、上記レジスト遮光体マスク技術のようにレジストを遮光体とした場合、比較的高いエネルギーを持つArFエキシマレーザ光が有機レジスト材料に吸収される。吸収された光エネルギーは、有機分子を励起状態にする。この光エネルギーの一部は蛍光や、りん光として、また大部分は熱エネルギーとして外に放出される。しかし、その際に一部のエネルギーは、有機分子の化学結合を切断したり、他の分子と反応を引き起こしたりする。その結果、ArFエキシマレーザ光の照射とともに遮光体であるレジスト材料が劣化し、最終的には、遮光体としての機能を失ってしまうという問題がある。

【0013】

本発明の目的は、上記課題を解決し、少量多品種の半導体装置を短時間に開発し、かつ低コストで製造するのに最適なフォトマスクを実現することのできる技

術を提供することにある。

【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、長波長の露光光に対しても十分な遮光性を有するフォトマスクを実現することのできる技術を提供することにある。

【 0 0 1 5 】

また、本発明の目的は、フォトマスクの製造時間を短縮することのできる技術を提供することにある。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の目的は、半導体装置の開発期間または製造時間を短縮することのできる技術を提供することにある。

【 0 0 1 7 】

また、本発明の目的は、フォトマスクの耐光性を向上させることのできる技術を提供することにある。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の目的は、フォトマスクのコストを低減させることのできる技術を提供することにある。

【 0 0 1 9 】

さらに、本発明の目的は、半導体装置のコストを低減することのできる技術を提供することにある。

【 0 0 2 0 】

本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

【 0 0 2 1 】

【課題を解決するための手段】

本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば、次のとおりである。

【 0 0 2 2 】

すなわち、本発明のフォトマスクは、ガラス基板上に、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンを有するようにしたものである。

【 0 0 2 3 】

本発明のフォトマスクで用いるガラス基板（マスク基体、マスク基板）は、石英が適当であるが、本フォトマスクを介してパターン転写を行う際に用いる光に対して透過率が十分に高ければ、他のガラス基板や結晶基板を用いても良い。他のガラス基板または結晶基板材料としては、例えば CaF_2 、 SiO_2 がある。

【 0 0 2 4 】

また、上記微粒子状物質は、その粒径が μm オーダまたはそれ以下のものであり、望ましくは最小加工寸法の $1/10$ 以下、ここでは、例えば 200nm 以下のもので、光を散乱するもの、つまり乱反射するものを指す。したがって、滑面や粗面で平面状のクロムなどの金属のシート類は含まない。また、微粒子状物質は、例えばバインダーとは、光の屈折率が異なる性質を有する。本発明のフォトマスクは、遮光体パターン中に含まれた微粒子状物質が光を散乱することにより、光の透過を妨げてフォトマスクとして機能する。本発明の遮光体パターンに含まれる微粒子状物質としては、無機物の微粒子が挙げられる。具体的には、カーボンブラック、グラファイト、 C_{60} のような炭素の微粒子や、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛などの金属酸化物の微粒子、アルミニウムや金や銀や銅などの金属の微粒子を使うこともできる。上記粒径 200nm は最高値である。すなわち、パターンに含まれる微粒子状物質の粒径は、その最高値の前後で分布がある。

【 0 0 2 5 】

また、上記バインダーは、上記の微粒子状物質を結びつけて膜とするためのもので、一般に高分子化合物や有機化合物が挙げられる。本発明のフォトマスクの形成の際には、活性放射線により遮光体パターンの形成を行うので、本発明で用いるバインダーは、放射線に対して何らかの感光性を有するもの、つまりレジスト材料が望ましい。

【 0 0 2 6 】

また、本発明のフォトマスクの方式は、フォトリソグラフィの工程で用いられるバイナリーマスク、ハーフトーン型位相シフトマスク及びレベンソン型位相シフトマスク等、全ての透過型のフォトマスクに適用できる。本発明のフォトマス

クは、1枚のフォトマスク中に、例えばクロム膜等のような金属膜を遮光体とするフォトマスク構造と併用して用いることができる。すなわち、1枚のフォトマスクの集積回路パターン領域に、金属膜からなる遮光体パターンと、本発明の上記遮光体パターンとの両方を有する構造とすることもできる。それにより、フォトマスク上の所定の部分のみをある程度自由に短時間で変更することが可能である。すなわち、フォトマスク中の一部の変更に際して全部を最初から作り直すのではなく、その変更部分のみの変更が可能となるので、フォトマスクを容易にしかも短時間のうちに再生または変更することが可能となる。

【 0 0 2 7 】

ここでレベンソン型の位相シフトマスクであるときは、ガラス基板が部分的に露光光の位相を反転する（例えばほぼ180度変える）位相シフタと呼ばれる構造を有していれば良い。位相シフタは、フォトマスク基板であるガラス基板の一部を掘り込んでその部分の膜厚を薄くして、露光光の位相を反転する（例えばほぼ180度変える）掘り込みタイプのものと、フォトマスクのガラス基板の上に位相を反転させる（例えばほぼ180度反転させる）膜厚を持った透明膜を形成する方法、及びその2つをミックスした方法があるが、どれを用いても良く、これら位相シフタの上に微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンが形成されていれば良い。

【 0 0 2 8 】

本発明者らが検討した技術であって、レジスト材料として用いられている有機材料を遮光体としてフォトマスクのガラス基板上に形成する技術においては、そこに照射された光の透過が、遮光体部分での有機分子の吸収により妨げられる。この吸収は、材料の化学構造に応じて特定の吸収であり、その波長はある程度分布を持つが特定の波長になる。ここで有機分子に吸収された光エネルギーは、有機分子を励起状態にする。そして、その後、励起状態からエネルギーの一部は熱や蛍光やりん光に変わり、外へ放出されるが、一部は有機分子を励起状態にして、有機分子の化学結合を切断したり、他の化学結合と反応させたりする。このため、光の照射とともに遮光体であるレジスト材料は劣化し、最終的には、遮光体としての機能を失ってしまう。

【0029】

これに対して本発明のフォトマスクでは、遮光体パターンに含まれた微粒子状物質が、フォトマスクに照射された光エネルギーを散乱する。光エネルギーの一部分は吸収されるが、散乱が主であるため、エネルギーのパターン部への蓄積は小さく、そのために劣化が生じ難くなる。したがって、フォトマスクとして使える寿命が長くなる。さらには吸収ではないので、遮光する波長も特定の波長に限られない、すなわち、露光光として、ArFエキシマレーザ光（波長＝193nm）やF₂エキシマレーザ光（波長＝157nm）はもちろんのこと、例えばg線（波長＝436nm）、i線（波長＝365nm）およびKrFエキシマレーザ光（波長＝248nm）等のような長波長の光を用いた場合でも十分な遮光性を得ることができるという、前記レジスト遮光体マスクで得られない優れた特長を得ることができる。すなわち、本発明は、上記作用上の違いからも分かるように、レジスト膜を遮光体とするフォトマスクとは、作用、構成および効果上において全く異なる技術である。

【0030】

さらに、上記微粒子状物質として、無機物、金属または金属酸化物を用いることにより、それらが有機物に比べて格段に光エネルギーや熱エネルギーに対して安定であるために、露光光等に対して化学的な変化が生じ難く、フォトマスクとして使用した場合の劣化が生じ難いという優れた利点がある。上記無機物としては、例えばカーボン、グラファイトまたはC₆₀等がある。また、上記金属としては、例えば金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）またはアルミニウム（Al）等がある。また、上記金属酸化物としては、例えば酸化チタン、酸化アルミニウムまたは酸化亜鉛等がある。その他、顔料や染料を微粒子状物質として用いても良い。

【0031】

上記の微粒子状物質としては、例えばカーボン、グラファイトまたはC₆₀のような炭素の微粒子が特に望ましい。カーボン、グラファイトまたはC₆₀のような炭素の微粒子を含む遮光体パターンの場合は、アッシングにより除去が可能である。したがって、アッシングにより、一度作ったフォトマスクから石英やガラス

の基板を再生できるという優れた利点がある。

【 0 0 3 2 】

また、微粒子状物質として上記金属や金属酸化物を選択した場合は、工程の簡略化を図ることができる。また、遮光体パターンのパターン寸法精度を向上させることができるという優れた利点がある。

【 0 0 3 3 】

また、微粒子状物質として、導電性を有する無機物、金属または金属酸化膜を用いた場合は、遮光体パターンに導電性を持たせることも可能である。この場合、遮光体パターンをパターニングするための電子線描画処理時にチャージアップを低減または防止できるので、パターン描画精度を向上させることができる。したがって、半導体装置のパターン寸法精度を向上させることができるので、半導体装置の性能の向上および微細、高集積の推進を図ることができる。

【 0 0 3 4 】

本発明のフォトマスクの遮光体パターンには、光を透過させない成分として、微粒子状物質以外に吸光剤が含まれていても良い。この場合、含有させる微粒子状物質の量を減らすことが可能であるため、高い解像度を得ることができる。ただし、光を遮蔽する物質として、吸光剤の寄与が大きい場合または単に吸光剤のみを含有させた場合は、光エネルギーが吸光剤分子に吸収され、その励起を引き起こし、何らかの化学反応を引き起こす可能性があり、吸光度が変化してしまう可能性があるが、本発明では、上記微粒子状物質を合わせて用いるので、そのような不具合が生じ難い、あるいは生じないようにすることができる。すなわち、本発明は、レジスト膜にただ単に吸光剤を含有させて遮光性を持たせたパターンを有するフォトマスクとは構成に大きな違いがあり、吸光剤のみを添加した場合よりも耐光性を向上させることができるので、フォトマスクの寿命を向上させることが可能となる。

【 0 0 3 5 】

本発明の遮光体パターン部の透過率は、波長 1 0 0 n m 以上、5 0 0 n m 以下において 1 6 % 以下であるものが望ましい。フォトマスクとしてハーフトーン位相シフトマスクである場合は、上記の遮光体パターンの透過率が 2 ～ 1 6 % であ

るものが望ましく、そのうち特に4～9%であるものが望ましい。また、フォトマスクとしてバイナリーマスクである場合は、上記の遮光体パターン部の透過率が1%以下であるものが望ましく、より望ましくは0.5%以下のものであり、さらには0.1%以下であるものが特に望ましい。また、レベンソン型位相シフトマスクである場合も、上記の遮光体パターン部の透過率は、波長100nm以上、500nm以下において1%以下であるものが望ましく、より望ましくは0.5%以下のものであり、さらには0.1%以下であるものが特に望ましい。

【0036】

先に述べたように、低コストを実現するために、リソグラフィで用いる光源の波長はなるべく大きい方が望ましい。そのため上記の遮光体パターンの透過率は、波長100nm以上700nm以下において16%以下であるものが望ましい。この場合もフォトマスクとしてハーフトーン位相シフトマスクである場合は、遮光体パターンの透過率が2～16%であるものが望ましく、そのうち特に4～9%であるものが望ましい。また、フォトマスクとしてバイナリーマスクである場合は、遮光体パターン部の透過率が1%以下であるものが望ましく、より望ましくは0.5%以下のものであり、さらには0.1%以下であるものが特に望ましい。また、レベンソン型位相シフトマスクである場合も、上記の遮光体パターンの透過率は、波長100nm以上、700nm以下において1%以下であるものが望ましく、より望ましくは0.5%以下のものであり、さらには0.1%以下であるものが特に望ましい。上記の示す透過率は、遮光体パターンに含有させる微粒子状物質とバインダーとの配合比を変えることにより、ある程度自由に変化させることができる。また、遮光体パターンの厚さを変えることによっても、ある程度自由に変化させることができる。もちろん、上記配合比と上記厚さとの両方を変えることでも、ある程度自由に変化させることができる。

【0037】

先に述べたように微粒子状物質を用いて遮光する場合は、材料の吸収によって光を遮光するのではなく、主に散乱により遮光するので、遮光する波長も特定の波長に限られない。したがって、本発明のフォトマスクを用いた露光処理によりパターンを形成する際は、フォトマスクによって使用可能な光源や露光装置等が

限定されることなく、転写するパターンの寸法やプロセス等に適した光源や露光装置等を選ぶことができる。したがって、半導体装置のパターン寸法精度の向上や信頼性の向上を図ることができる。

【 0 0 3 8 】

また、フォトマスクの位置検出に、可視光、例えば波長が 6 3 3 n m のヘリウムネオンレーザー光を用いている場合があり、そのような場合にも、遮光体パターンの透過率が、波長 1 0 0 n m 以上、7 0 0 n m 以下において 1 6 % 以下であるものは検出がし易いという利点がある。

【 0 0 3 9 】

また、本発明の微粒子状物質の粒径は、遮光体パターンの最小加工寸法よりも小さくなるように、好ましくは最小加工寸法の $1/10$ またはそれより小さくする。具体的にその粒径は、例えば 2 0 0 n m 以下であるものが望ましく、1 0 0 n m 以下のものがより好ましい。さらには 5 0 n m 以下のものがもっとも好ましい。2 0 0 n m を超える粒径のものをを用いることは不可能ではないが、粒径が大きすぎる場合には、フォトマスクとして形成したパターンの側壁のラフネスが大きくなるため、マスクとしての十分な精度が得られ難い。また、その粒径があまり大きいと遮光体パターン内において上手く（均一に）分散させることができない。遮光体パターンに含まれる微粒子状物質の粒径は均一とはなり難く、種々の粒径のものが含有される。ここで示した粒径 2 0 0 n m は最高値であり、その前後に粒径の分布を有するものである。遮光体パターン中の微粒子状物質の粒径を同じ寸法またはほぼ同じ寸法のものとしても良いが、粒径が相対的な大きな微粒子状物質と、相対的に小さな微粒子状物質とを含有させることにより、大きな微粒子状物質間に小さな微粒子状物質を分布させることができる。すなわち、大きな微粒子状物質間の隙間を小さな微粒子状物質で埋め込むことができる。これにより、上記露光光の透過率を変化させることができる。また、大きな微粒子状物質のみで構成した場合に比べて、露光光の透過率を下げることもできる。なお、ここで言う粒径は、微粒子状物質の測定の際に 1 個として測定される状態のものの粒径をいい、1 個の微粒子状物質の粒径である場合もあるが、複数の微粒子状物質の集合体の粒径である場合もある。

【 0 0 4 0 】

また、本発明の微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンにおける微粒子状物質の含量は、遮光体パターンの固形分のうち、例えば 1 0 % 以上、9 9 % 以下であるものが望ましい。遮光体パターンを形成するためには、通常は微粒子状物質とバインダーとを組み合わせることになり、ある程度の含量をバインダーが占めることになるが、パターン形成後に焼結処理のように熱エネルギーを与えることにより、バインダー部分を減らして、微粒子状物質の含量を上げることもし得る。さらには、バインダー部分をほぼ零に近い状態または無い状態にして微粒子状物質のみで遮光体パターンを形成するようにしても良い。

【 0 0 4 1 】

また、本発明のフォトマスクには、マスク形成後に一般にペリクルと呼ばれる保護膜（保護手段）をつけることができる。

【 0 0 4 2 】

また、本発明のフォトマスクが、位相シフタを有するレベンソン型位相シフトマスクである場合、位相シフタは塗布ガラス S O G (Spin On Glass) 膜をガラス基板上に所定の位置に所定の膜厚で形成することにより得られる。また位相シフタは、ガラス基板を所定の位置に所定の深さだけ掘り込んで形成しても得られる。

【 0 0 4 3 】

また、本発明のフォトマスクおよびその製造方法では、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜の形成、露光、現像という簡略な工程で短時間で低コストで製造できる。また、クロム膜等のような金属膜の被着時のような真空装置を使ったスパッタリング工程やその金属膜のエッチング工程が無い場合フォトマスクの製造歩留りも高い。また、上記カーボン、カーボンブラックまたは C_{60} 等のような微粒子状物質を用いれば、フォトマスク使用後も、アッシングや溶剤処理によって完全にブランクスの状態に再生処理することができ、資源再利用の上でも、フォトマスクコストの低減の上でも効果がある。

【 0 0 4 4 】

また、本発明のフォトマスクの製造方法は、ガラス基板上に微粒子状物質とバ

インダーとを少なくとも含む膜を形成する工程と、その膜を露光する工程と、さらにその膜を現像して遮光体パターンを形成する工程とを備えるようにしたものである。

【 0 0 4 5 】

また、本発明のフォトマスクの製造方法で用いるガラス基板は、石英が良いが、これに限定されるものではなく種々変更可能であり、本フォトマスクを介してパターン転写を行う際に用いる光に対して透過率が十分に高ければ、他のガラス基板や結晶基板を用いても良い。また、ガラス基板とレジスト材料との接着性を上げるために、例えばヘキサメチルジシラザン（HMDS（Hexa-methyl-disilazane））処理を施す等、それらの接着を促進する処理工程を加えても良い。

【 0 0 4 6 】

また、本発明のフォトマスクの製造工程は、フォトリソグラフィの工程で用いられるバイナリーマスク、ハーフトーン型位相シフトマスク、レベンソン型位相シフトマスクなど、すべての透過型のフォトマスクに適用できる。ここで位相シフトマスクのうち、部分的に露光光の位相を反転する（例えばほぼ180度変える）構造と、露光光が透過することを遮る遮光体とが透明基板上に形成されているレベンソン型位相シフトマスクを製造する場合は、以下の3種類の方法で形成することができる。

【 0 0 4 7 】

まず、位相シフタを感光性ガラスで形成する場合は、マスク基体上に感光性ガラスを形成する工程、該感光性ガラスを露光、現像して所定の位置に所定の膜厚で位相シフタを形成する工程、該位相シフタ上に微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を形成する工程、その膜を露光、現像して遮光体パターンを形成する工程により形成される。

【 0 0 4 8 】

また、感光性を持たない塗布ガラスで位相シフタを形成する場合は、マスク基体上に塗布ガラス膜を形成する工程、その塗布ガラス膜上にレジストを塗布する工程、前記レジストを露光現像しレジストパターンを形成する工程、そのレジストパターンをマスクに塗布ガラス膜をエッチングする工程、前記レジストパター

ンを除去して位相シフトパターンを形成する工程、前記位相シフトパターン上に微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を形成する工程、その膜を露光、現像して遮光体パターンを形成する工程により形成される。

【 0 0 4 9 】

さらに、透明ガラス基板自体を掘り込んで位相シフトを形成する場合は、マスク基体上にレジストを塗布する工程、該レジストに所望のシフトパターンを露光、現像しレジストパターンを形成する工程、該レジストパターンをマスクにマスク基体を加工する工程、該レジストパターンを除去して位相シフトパターンを形成する工程、該位相シフトパターン上に微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を形成する工程、その膜を露光、現像して遮光体パターンを形成する工程により形成される。

【 0 0 5 0 】

なお、形成するフォトマスクが、通常のバイナリーマスク、または、位相シフトマスクでもハーフトーン型位相シフトマスクの場合は、上記のような位相シフトを加工する工程は不要である。

【 0 0 5 1 】

また、1枚のマスク構造中に、クロム膜等を遮光体とする通常のフォトマスク構造との併用も可能である。この場合は、一般的に知られている方法で所定の部分を除いて、クロム等のような金属膜を遮光体とするフォトマスクの中間体を形成した後、前記の所定の部分のみに上記の方法で微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンを形成すれば良い。このフォトマスク構造では、1枚のフォトマスクに金属膜からなる遮光体パターンと、上記微粒子状物質を含む遮光体パターンとの両方が配置されている。

【 0 0 5 2 】

また、本発明のフォトマスクの製造方法で用いる遮光体パターンを形成する材料は、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含むことを特徴としている。ここでバインダーは、微粒子状物質を結びつけて膜とするためのもので、一般に高分子化合物や有機化合物を例示できる。本発明のフォトマスクの製造では、活性放射線により遮光体パターンの形成を行うので、本発明で用いるバインダーは

、放射線に対して何らかの感光性を有するもの、つまりレジスト材料が望ましい。したがって、高分子材料や有機材料を用いたレジスト材料に微粒子状物質が分散したものであれば良い。ここでいう分散とは、微粒子としてレジストの溶液中に浮かんだ状態になっていることを指す。この分散の状態から微粒子が沈殿したり、浮上したりして、不均一になることを防ぐために、必要に応じて、分散を助ける分散剤を入れることが望ましい。また、レジスト材料としては、露光部が現像で除去されるポジ型のもの、未露光部が現像で除去されるネガ型のものがあり、必要に応じてどちらを用いても良い。この場合の微粒子状物質も、前記したのと同じなので説明を省略する。

【 0 0 5 3 】

本発明のフォトマスクの製造方法においても、前記露光光の透過率は、前記したのと同じなので説明を省略する。また、微粒子状物質の粒径についても、前記したのと同じなので説明を省略する。

【 0 0 5 4 】

また、本発明のフォトマスクの製造方法に用いられる微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を露光する工程で用いられる光源あるいは線源は、活性放射線なら何でも良い。ただし、本発明ではレジスト膜が少なくとも微粒子状物質を含有しており、そのためにフォトマスクの製造に用いる露光光の波長によっては光が膜の低部まで届かない場合があるので、フォトマスクの製造に光を用いる場合は、波長を選ぶ必要がある。

【 0 0 5 5 】

上記の理由から、露光に用いる活性放射線を照射する装置としては、電子線描画装置やイオンビーム露光装置等が望ましい。これらの電子線描画装置やイオンビーム露光装置による露光では、光による露光とは異なり、露光ビームが膜の底部まで届くので、パターンを形成し易い。また、これらの露光装置では、フォトマスクを介さずに所望の形状の活性放射線を生成して所定の部分に選択的に照射できる利点もある。

【 0 0 5 6 】

上記のような電子線描画装置を用いて、電子線によりパターンを描画する場合

は、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜上にチャージアップを防止する帯電防止膜を形成することが望ましい。また、フォトマスクの製造方法に位相シフタを形成する工程が入る場合は、位相シフタを加工するためのレジスト上に帯電防止膜を形成することが望ましい。

【 0 0 5 7 】

また、本発明のフォトマスクの製造方法では、露光後、現像する前に微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜のついた基板を熱処理しても良い。バインダーとして、化学増幅系レジスト膜を用いた場合は、このような熱処理を施すことで、反応を促進させることができるので、パターンを容易に形成できる上、レジストとしての機能を十分に発揮させることができる。

【 0 0 5 8 】

また、本発明のフォトマスクの製造方法では、現像液には、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を現像できる現像液であれば、何を用いても良い。環境に対する配慮から、現像液としては、有機溶剤よりもアルカリ水溶液の方が好ましい。アルカリ水溶液としては、例えば水酸化テトラアルキルアンモニウムのような非金属のアルカリの水溶液や水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属含有のアルカリの水溶液を用いることができる。さらに現像が可能であれば、水を現像液としても良い。

【 0 0 5 9 】

また、前記のアルカリ水溶液は、現像特性を向上するために、界面活性を含有していることが好ましい。界面活性剤としては、例えばアルキルスルホン酸塩、ポリオキシアルキレンまたはテトラアルキルアンモニウムハライド等があり、これら界面活性剤をアルカリ現像液に含有させることにより、現像時の残さを防ぐことができる。上記の現像液で現像する際は、例えばスプレー現像を用いても良いし、浸漬式の現像を行っても良い。また、現像時の残さを防ぐために現像中に超音波を当てても良い。このような超音波処理によって洗浄効果を向上させることができる。特に、本発明の場合は、上記微粒子状物質を含むので、それを除去する上で効果的である。

【 0 0 6 0 】

さらに、本発明のフォトマスクの製造方法では、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む膜を現像する工程の後に、形成した遮光体パターンにエネルギーを与えることにより、フォトマスクとしての耐光性を向上させることができる。前記遮光体パターンは、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含んでいるが、遮光体パターン形成後に焼結処理のように熱エネルギーを与えることにより、バインダー部分の含量を減らすことも可能である。また、バインダー部分をほぼ零に近い状態（パターン中の微粒子状物質がバインダーよりも相対的に多い状態）または無い状態にすることもできる。遮光体パターンの変形を防止するために紫外線（D U V 光）を照射しつつ熱処理することも効果的である。この時は熱処理温度を、例えば 2 5 0 ℃ 程度まで上げることが可能で、露光光に対する耐性もさらに向上させることができるので好ましい。

【 0 0 6 1 】

また、本発明のフォトマスクの製造方法では、マスク形成後に一般にペリクルと呼ばれる保護膜をつけることができる。

【 0 0 6 2 】

また、本発明のパターン形成方法は、被加工基板に感光性組成物からなる膜を形成する工程、所定のパターンが形成されたフォトマスクを介して感光性組成物膜を露光する工程、感光性組成物膜を現像することにより、被加工基板上に感光性組成物のパターンを形成するパターン形成方法において、前記フォトマスクが、ガラス基板上に微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンを有する構造にしたものである。

【 0 0 6 3 】

また、本発明のパターン形成方法で用いるフォトマスクのガラス基板は、前記したのと同じなので説明を省略する。

【 0 0 6 4 】

本発明のパターン形成方法で用いるフォトマスクは、前記と同様に、遮光体パターンに含まれた微粒子状物質が、光を散乱させることにより、フォトマスクとして機能する。本発明のパターン形成方法は、前記バイナリーマスク、ハーフトーン型位相シフトマスク及びレベンソン型位相シフトマスク等、全ての透過型の

フォトマスクに適用できる。また、前記したように、1枚のフォトマスクに、メタルからなる遮光体パターンと、上記微粒子状物質を含む膜からなる遮光体パターンとを有するフォトマスクにも適用できる。レベンソン型の位相シフトマスクの構成については、前記したのと同じなので説明を省略する。

【 0 0 6 5 】

このパターン形成方法で用いるフォトマスクの作用、効果も前記したのと同じなので説明を省略する。また、微粒子状物質の材料（変形例を含む）や粒径、露光波長に対する透過率、フォトマスクの位置検出、さらには微粒子状物質の含有量やバインダーを減らした構成についても前記したのと同じなので説明を省略する。

【 0 0 6 6 】

本発明のパターン形成方法において、ウエハ上の感光性組成物膜を露光するのに用いる光の波長は100nm以上、700nm未満であることをが望ましい。露光波長が大きいものは、例えば高圧水銀灯を光源とすることができ、光源あるいは露光装置の価格が比較的安く、低コスト化できる。しかし、解像度は波長と関係があるため、露光波長が長波長であると解像性が上がらない。これに対して、ArF及びKrFエキシマレーザー等の短波長を露光光源とする露光装置では、現状では価格が高いが、波長が小さい分、より解像度が上がり、微細なパターンの形成ができる。

【 0 0 6 7 】

また、本発明のパターン形成方法でも、前記したのと同様に、感光性組成物膜を、露光後、現像する前に熱処理を加えても良い。前記したように、感光性組成物膜が、化学増幅系レジストと呼ばれる酸触媒を利用するレジストである場合、化学反応を進めるために、この処理は必要である。

【 0 0 6 8 】

また、本発明のパターン形成方法においても、現像液は自然環境等に与える影響が少ないことから水性アルカリ現像液であることが望ましい。

【 0 0 6 9 】

また、本発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に上記記載のいずれか

のパターン形成方法によりレジストパターンを形成し、それをもとに、半導体基板をエッチング加工する工程か、もしくは半導体基板にイオンを打ち込む工程を含むようにしたものである。

【 0 0 7 0 】

本発明の半導体の製造方法で用いられるエッチング加工法としては、プラズマエッチング、反応性イオンエッチング、反応性イオンビームエッチング等のようなドライエッチング法や、ウェットエッチング法を例示できる。

【 0 0 7 1 】

また、本発明の半導体装置の製造方法において加工される基板としては、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法や熱酸化法で形成された二酸化珪素膜、塗布性ガラス膜などのような酸化膜、あるいは窒化珪素膜等のような窒化膜を例示できる。また、アルミニウムやその合金、タングステン等のような各種金属膜、多結晶シリコン等を例示できる。

【 0 0 7 2 】

また、本発明の半導体装置の製造方法では、そこで用いるフォトリソマスクが低コストでしかも短時間でできるので、その結果として、製造される半導体素子もより低コストでしかも短TATで製造できる。

【 0 0 7 3 】

【発明の実施の形態】

以下の実施の形態においては便宜上その必要があるときは、複数のセクションまたは実施の形態に分割して説明するが、特に明示した場合を除き、それらはお互いに無関係なものではなく、一方は他方の一部または全部の変形例、詳細、補足説明等の関係にある。

【 0 0 7 4 】

また、以下の実施の形態において、要素の数等（個数、数値、量、範囲等を含む）に言及する場合、特に明示した場合および原理的に明らかに特定の数に限定される場合等を除き、その特定の数に限定されるものではなく、特定の数以上でも以下でも良い。

【 0 0 7 5 】

さらに、以下の実施の形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合および原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必ずしも必須のものではないことは言うまでもない。

【0076】

同様に、以下の実施の形態において、構成要素等の形状、位置関係等に言及するときは、特に明示した場合および原理的に明らかにそうでないと考えられる場合等を除き、実質的にその形状等に近似または類似するもの等を含むものとする。このことは、上記数値および範囲についても同様である。

【0077】

また、本実施の形態を説明するための全図において同一機能を有するものは同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

【0078】

また、本実施の形態においては、電界効果トランジスタの一例であるMIS・FET (Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor) をMISと略し、pチャネル型のMIS・FETをpMISと略し、nチャネル型のMIS・FETをnMISと略す。

【0079】

また、本実施の形態で用いる図面においては、平面図であっても図面を見易くするために遮光体（遮光膜、遮光パターン、遮光領域等）およびレジスト膜にハッチングを付す。

【0080】

以下、実施の形態を図面に基づいて詳しく説明する。実施の形態に先立ち微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含むレジスト材料の調製について述べる。

【0081】

〈調製例1〉

ポリヒドロキシスチレン（重量平均分子量約20,000）10g、2,6-ビス（4-アジドベンザル）アセトン-2,2'-ジスルホン酸-N,N-ジエチレンオキシエチルアミド4g、溶剤をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）としたカーボンブラック分散液（カーボンブラック粒径約20nm、

含率20重量%) 75 g、ヘキサメトキシメチルメラミン1.5 gに、さらに溶剤としてPGMEAを加えて、固形分が16%のカーボンを分散させたレジスト (I) を調製した。

【0082】

〈調製例2〉

p-ヒドロキシスチレン/ト-ブチルアクリレート共重合体 (モル比=52/48) 12 g、ナフチルイミドトリフレート0.6 g、溶剤をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) としたカーボンブラック分散液 (カーボンブラック粒径約20 nm、含量17重量%) 50 g、さらに溶剤としてPGMEAを加えて、固形分濃度が14%のカーボンを分散させたレジスト (II) を調製した。

【0083】

〈調製例3〉

m、p-クレゾールノボラック樹脂 (重量平均分子量7,800) 10 g、ヘキサメトキシメチルメラミン3.0 g、2,4-ビス (トリクロロメチル) -6-フェニル-1,3,5-トリアジン0.5 g、溶剤をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) とした二酸化チタン分散液 (二酸化チタン粒径約20 nm、含量20重量%) 50 g、さらに溶剤としてPGMEAを加えて、固形分濃度が16%の二酸化チタンを分散させたレジスト (III) を調製した。

【0084】

〈調製例4〉

m、p-クレゾールノボラック樹脂 (重量平均分子量4,800) 10 g、ポリメチルペンテンスルホン (重量平均分子量43,500) 1.4 g、溶剤を酢酸イソアミルとした酸化アルミニウム (Al₂O₃) 分散液 (酸化アルミニウム粒径約30 nm、含量20重量%) 50 g、さらに溶剤として酢酸イソアミルを加えて、固形分濃度が16%の酸化アルミニウムを分散させたレジスト (IV) を調製した。

【0085】

〈調製例5〉

メチルメタクリレート-アクリル酸-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体（モル比70：20：10）6.0g、ペンタエリトリートトリアクリラート4.0g、*t*-ブチルアントラキノン0.2g、エチルバイオレット0.01g、*p*-メトキシフェノール0.10g、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ0.1g、溶剤をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）としたカーボンブラック分散液（カーボンブラック粒径約20nm、含率20重量%）30g、さらに溶剤としてPGMEAを加えて、固形分が16%のカーボンを分散させたレジスト（V）を調製した。

【0086】

（実施の形態1）

本発明の第1の実施の形態では、図1に示すように、フォトマスク（以下、単にマスクという）Mの石英基板（ガラス基板、マスク基体、マスク基板）1上に形成された遮光体パターン2を露光光3で照明し、投影レンズ4を介して半導体ウエハ（以下、単にウエハという）5の主面（素子形成面）上に塗布されたフォトレジスト（以下、単にレジストという）6を露光した。この遮光体パターン2は、前記微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含んでいる。

【0087】

この露光時の露光方法として、例えばステップ・アンド・リピート露光法を用いても良いし、スキャンニング露光法を用いても良い。ステップ・アンド・リピート露光法は、マスク上の回路パターンの投影像に対してウエハを繰り返しステップすることで、マスク上の回路パターンをウエハ上の所望の部分に転写する露光方法である。この露光方法を行う装置をステッパという。また、スキャンニング露光方法は、細いスリット状の露光帯を、ウエハとマスクに対して、スリットの長手方向と直交する方向に（斜めに移動させてもよい）相対的に連続移動（走査）させることによって、マスク上の回路パターンをウエハ上の所望の部分に転写する露光方法である。この露光方法を行う装置をスキャナという。ステップ・アンド・スキャン露光は、上記スキャンニング露光とステッピング露光を組み合わせるウエハ上の露光すべき部分の全体を露光する方法であり、上記スキャンニング露光の下位概念に当たる。

【 0 0 8 8 】

また、露光時の照明は、通常照明を用いても良いし、変形照明を用いても良い。通常照明は、非変形照明のことで、光強度分布が比較的均一な照明を言う。また、変形照明は、中央部の照度を下げた照明であって、斜方照明、輪帯照明、4重極照明、5重極照明等の多重極照明またはそれと等価な瞳フィルタによる超解像技術を含む。

【 0 0 8 9 】

ここで使用したマスクMの一例の詳細を図2を参照しながら説明する。図2に本方法で作製したマスクM1 (M) の平面図および断面図を示す。図2(a)が平面図であり、図2(b)が露光装置に載置したときのA-A'線の断面図である。符号7aが層間で合わせを行うとき使用するウエハ合わせマーク、符号7bがマスクM1の正確な位置を把握するためのレチクルアライメントマーク、符号PAがパターン領域、符号8が遮光帯でIC (Integrated Circuit) のスクライブライン等に相当する領域、符号9aがペリクル用フレーム、符号9bが異物等からマスクM1を保護し、また、異物が容易に転写されないようにするためのペリクル膜、10が露光装置のレチクルステージ、そして、符号11がレチクルステージ10とマスクM1との接触面を示す。

【 0 0 9 0 】

ここでは、マスクM1において、ペリクル用フレーム9a、レチクルステージ10およびレチクル搬送系（図には示されていない）が接触する部分には、上記遮光体パターン2を形成しなかった。その接触面に遮光体パターン2が形成されていると、接触時に剥離し異物欠陥となるためである。また、ペリクル用フレーム9aが剥離してしまう問題を回避するためでもある。

【 0 0 9 1 】

露光の際には、図2(b)の上側から露光光が照射され、下面側に置かれた投影レンズを介してウエハに転写される。上記遮光体パターン2が形成されている部分では、クロム等のような金属膜に代わり、遮光体パターン2内の微粒子状物質により、光が散乱され遮られる。本発明のマスクM1 (M) では、遮光体パターン2に含まれた微粒子状物質が、マスクM1 (M) に照射された光エネルギーを

散乱する。光エネルギーの一部分は吸収されるが、散乱が主であるため、エネルギーの遮光体パターン 2 への蓄積は小さく、そのために劣化が生じ難かった。すなわち、本実施の形態のマスク M 1 (M) によれば、耐光性 (耐久性) を向上させることができる。

【 0 0 9 2 】

ここでは、遮光帯 8 およびレチクルアライメントマーク 7 b は、上記遮光体パターン 2 から構成されているが、例えばクロム (Cr) の単体膜またはクロム上に酸化クロム (CrO_x) を堆積してなる積層膜で構成しても良い。特に、ペリクル用フレーム 9 a の外側に形成されているレチクルアライメントマーク 7 b は、露光装置汚染からの保護の目的で、金属で構成されていることが望ましい。ペリクル用フレーム 9 a 内では、ペリクルが保護膜になって露光光照射によって、上記遮光体パターン 2 から発生するガスによる露光装置のレンズを汚染するのを防ぐことができるが、ペリクル用フレーム 9 a 外では、上記遮光体パターン 2 から発生するガスが露光装置のレンズを汚染するためである。

【 0 0 9 3 】

次に、本発明のフォトマスクの製造方法の一例をフォトマスクの製造工程を示した図 3 を参照しながら説明する。なお、図 3 (a) ~ (c) は図 1、2 で説明したマスク M の製造工程中における集積回路パターン領域の要部断面図である。

【 0 0 9 4 】

まず、図 3 (a) に示すように、石英基板 (ブランク) 1 上に、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターン形成用のレジスト材料として、調製例 1 に示すようにして調製したカーボンを分散させた上記レジスト (I) からなるレジスト膜 2 R を回転塗布し、例えば 100℃ で 2 分程度、ベークして膜厚が、例えば 520 nm 程度の塗膜を得た。その後、レジスト膜 2 R 上に水溶性導電膜 1 2 を塗布し、図 3 (b) に示すように、例えば加速電圧 50 KV の電子線描画装置 (日立 HL-800D) を用いて電子線 EB にて、レジスト膜 2 R に所望のパターンを描画した。水溶性導電膜 1 2 を塗布したことにより、電子線 EB 照射時のチャージアップを防止でき、パターンの転写精度を向上させることができた。レジスト膜 2 R 自体に導電性を持たせることで、チャージアップを防止す

ることもできる。この場合、水溶性導電膜 1 2 を塗布する必要が無いので、工程の簡略化および材料費や燃料費の削減等が可能となる。

【 0 0 9 5 】

ここで用いたカーボンを分散させたレジスト (I) は、レジスト膜中に分散しているカーボン微粒子により、光が散乱され、透過が妨げられる。分光光度計で別途測定したカーボンを分散させたレジスト (I) の膜厚が、例えば $1.0 \mu\text{m}$ の OD (Optical Densitometer) 値は図 4 に示すようになった。なおここで、OD 値とは、入射光を I_{in} 、透過光を I_{out} としたとき、 $-\log_{10}(I_{\text{out}}/I_{\text{in}})$ で表される値のことである。また、透過率 (T%) は、 $100 \times I_{\text{out}}/I_{\text{in}}$ であることから、OD 値 $= -\log(T/100)$ で表される。本発明のカーボンを分散させたレジスト (I) は、分散するカーボン微粒子が散乱体として働くために光の透過が抑えられており、OD 値は膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ のとき、ArF エキシマレーザの波長 193 nm で、例えば 11.6、KrF エキシマレーザ光の波長 248 nm で、例えば 8.0、i 線の露光波長である 365 nm で、例えば 5.0 であった。

【 0 0 9 6 】

電子線描画の後、図 3 (c) に示すように、界面活性剤として、例えばドデシルスルホン酸ナトリウム 0.3 重量% を含む 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液によって現像を行い、カーボンを少なくとも含む遮光体パターン 2 を形成した。ここで用いた帯電防止膜は水溶性であり、レジストパターン現像と同時に除去される。カーボンを分散させたレジスト (I) はネガ型レジストであり、例えば露光量 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、残膜厚 500 nm の最小寸法 $0.8 \mu\text{m}$ の所望のパターンが形成できた。これによって、カーボンブラックの微粒子を含む所望の形状の遮光体パターン 2 を有するマスク M1 (M) を形成することができた。

【 0 0 9 7 】

本実施の形態では、現像処理によって遮光体パターン 2 を形成できることから、クロム等のような金属膜をエッチングする工程を無くすることができるので、マスク M の製造時間を大幅に短縮できる。また、クロム等のような金属膜をエッチ

ングする場合に生じる寸法誤差を無くせるので、遮光体パターン 2 の寸法精度を向上させることができる。さらに、クロム等のような金属膜をエッチングする工程を無くすことができ、材料費、燃料費および設備費等を削減できるので、マスクのコストを大幅に低減できる。

【 0 0 9 8 】

電子線描画により形成された遮光体パターン 2 の OD 値を測定したところ、 $1.0\ \mu\text{m}$ の膜厚に換算した値では、先の図 4 に示したものとほぼ変わらなかった。したがって、 $500\ \text{nm}$ の OD 値では、KrF エキシマレーザー光の波長 $248\ \text{nm}$ で 4.0 で、透過率に換算すると 0.01% であることから、このマスク M1 (M) は、KrF エキシマレーザー露光用のマスクとして適当であることが明らかになった。また、i 線マスクとしての適用を考えると、 $500\ \text{nm}$ の OD 値では、2.5 であり、透過率 0.32% と若干大きかった。このままの膜厚でも i 線用として用いられるが、カーボンを分散させたレジスト (I) の膜厚を少し厚くして、 $600\ \text{nm}$ の膜厚で別にマスクを形成した。 $600\ \text{nm}$ の膜厚での $365\ \text{nm}$ での OD 値は 3.0 であり、透過率は 0.10% であった。また、ArF エキシマレーザー用としては、カーボンを分散させたレジスト (I) の透過率が $193\ \text{nm}$ ではより小さくなることから、膜厚を $300\ \text{nm}$ にしてマスクを作成した。この場合の OD 値は、3.5 であり、透過率は 0.032% であった。

【 0 0 9 9 】

また、KrF エキシマレーザー露光用のマスクで、遮光部の透過率を変えたものを作成したところ、透過率が 1% 以下でマスクとして機能した。さらに、透過率が 0.5% 以下のものでは、孤立パターンのリニアリティーが確保され、より望ましいことが明らかになった。さらに、透過率が 0.1% 以下のものでは、密集パターンのリニアリティーが確保され、さらに望ましいことが明らかになった。

【 0 1 0 0 】

現像後は、マスクとして使う際の、露光光に対する耐性をより向上させるために熱処理を行なった。ここでは、その熱処理温度を、例えば 120°C としたが、

この温度は一例に過ぎずレジストの材料によって変わる。レジストパターンに変形が起らない範囲でなるべく高い温度で処理するのが好ましい。なお、この熱処理によって、膜厚や透過率はほとんど変化しなかった。

【 0 1 0 1 】

本実施の形態のマスクは、有機膜の塗布、露光、現像で製造でき、クロム (Cr) 等のような金属膜被着時における真空装置を使ったスパッタリング工程やその金属膜をエッチングする工程が無いいためマスク製造歩留りも高かった。また、マスク使用後も、本実施の形態のように微粒子状物質としてカーボンブラックを用いた場合には、アッシングや溶剤処理によって完全にブランクスの状態に再生処理することができる。したがって資源再利用の上およびコスト低減の上でも効果があつた。

【 0 1 0 2 】

次に、このようなマスクを用いたパターン形成方法について説明する。

【 0 1 0 3 】

まず、シリコン (Si) 等のような半導体基板 (半導体ウエハ) の主面 (素子形成面) に対して、例えばヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理した後、その主面上に、例えば自家製 Deep-UV 用レジスト [1-エトキシエチル化ポリビニルフェノール (1-エトキシエチル化率 48%) 10 g、1, 2, 3-トリス (エタンスルホニルオキシ) ベンゼン 0.10 g、ベンジルアミン 0.0020 g、シクロヘキサノン 40 g からなるレジスト] を膜厚 700 nm で塗布し、90℃で120秒間プリベークした。続いて、そのレジスト膜を、上述のカーボンを分散させたレジスト (I) からなる遮光体パターン 2 を有する KrF エキシマレーザー用のマスクを介して KrF エキシマレーザーステッパー (NA 0.55) で露光した。さらに、例えば露光後ベークを 110℃で90秒間行い、23℃の 2.38 重量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像を行った。その結果、 38 mJ/cm^2 で 250 nm のラインアンドスペースパターンを形成することができた。

【 0 1 0 4 】

また、同様にして、ノボラック樹脂とジアゾナフトキノンからなる i 線用ポジ

型レジストをHMD S処理したチタンナイトライド基板上に膜厚 $1.0\mu\text{m}$ で塗布し、 90°C で90秒間プリベークした。次に、そのレジスト膜を上述のカーボンを分散させたレジスト (I) からなる遮光体パターン2を有するi線用のマスクを介して、i線ステッパー (NA0.52) で露光した。さらに、露光後ベークを 110°C で90秒間行い、 23°C の2.38重量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像を行った。その結果、 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ で 350nm のラインアンドスペースパターンを形成することができた。

【0105】

さらに、同様にして、例えばアクリル樹脂系のArFエキシマレーザ用ポジ型レジストをHMD S処理した上記半導体基板 (半導体ウエハ) 上に膜厚 $0.40\mu\text{m}$ で塗布し、 130°C で60秒間プリベークした。次に、そのレジスト膜を上述のカーボンを分散させたレジスト (I) からなる遮光体パターン2を有するArFエキシマレーザ用のマスクを介して、ArFエキシマレーザステッパー (NA0.60) で露光した。さらに、露光後ベークを 130°C で60秒間行い、 23°C の2.38重量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像を行った。その結果、 $12\text{mJ}/\text{cm}^2$ で 140nm のラインアンドスペースパターンが形成できた。

【0106】

このように、本実施の形態では、マスクMにおける使用可能な露光光の波長の範囲を広くできるので、半導体装置の各パターンの露光処理に際して、技術的な条件や経済的な条件に合った露光装置を選択して露光処理を行うことができる。したがって、半導体装置の性能の向上およびコストの低減を図ることが可能となる。

【0107】

(実施の形態2)

本実施の形態においては、前記実施の形態1で用いたカーボンを分散させたレジスト (I) の代わりに、調製例2で調製したカーボンを分散させたレジスト (II) を用いて、前記実施の形態1と同様にして、図1～図3に示したように、上記石英基板1上に遮光体パターン2を形成した。ただし、カーボンを分散させた

レジスト (II) はポジ型レジストであるため、図 3 のマスク M の製造工程で電子線照射部が現像後に残ったのとは反対に、膜の未照射部が残り、照射部が現像で除去された。

【 0 1 0 8 】

カーボンを分散させたレジスト (II) は、K r F エキシマレーザーの波長で膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ で OD 値が 7.0 であった。この材料を回転塗布し、 110°C で 2 分ベークして、膜厚 $0.22 \mu\text{m}$ の塗膜を得た。次に、加速電圧 50 K V の電子線描画装置で描画を行い、露光後ベークを 130°C 2 分及び現像を前記実施の形態 1 と同じ現像液で 45 秒行って、 $0.18 \mu\text{m}$ ホールパターンを有するマスクを得た。次に、レジストパターンの変形等を防止するために D U V 光を照射しつつ、 150°C で熱処理を行った。

【 0 1 0 9 】

熱処理後のマスク M 上のカーボンを分散させたレジスト (II) の遮光体パターン 2 の膜厚は、 $0.19 \mu\text{m}$ であり、その膜厚での K r F エキシマレーザー光の透過率は 5 % であった。また、この膜厚で、この膜を透過する光の位相はほぼ 180° (π) 反転した。このことからこのマスク M は、K r F エキシマレーザー光を露光光源とする際のハーフトーン型の位相シフトマスクとして適していることが本発明者らによって明らかにされた。なお、透過光の位相の反転は、上記 π に限定されるものではなく、例えば 3π 、 5π 、 \dots でも良い (位相反転において同じ)。

【 0 1 1 0 】

さらに、K r F エキシマレーザー露光用のマスク M で、遮光部の透過率を変えたものを作成したところ、透過率が 2 % 以上、16 % 以下でハーフトーンマスクとしての効果があることが本発明者らによって明らかにされた。さらに、透過率が 9 % 程度から 16 % 以下のものでは、ハーフトーンマスクとしての効果が大きいものの、サブピークが発生してしまい、補助パターンを配置する必要があることが本発明者らによって明らかにされた。また、透過率が 4 % 程度から 9 % のものでは、サブピークは発生するものの顕著ではなく、マスクのレイアウトで防ぐことができることが本発明者らによって明らかにされた。そのためレイアウトの

制限を受けることが本発明者らによって明らかにされた。さらに、透過率が 2 % 以上 4 % 程度までのものでは、ハーフトーンマスクとしての効果は小さいものの、サブピークもなく、リニアリティが確保されることが本発明者らによって明らかにされた。

【 0 1 1 1 】

このような本実施の形態によれば、以下の効果が得られる。

- (1).ハーフトーンマスクにおける遮光体パターンの形成に際してエッチング工程を無くすことが可能となる。
- (2).遮光体パターン描画のための露光時間を短縮させることが可能である。
- (3).上記(1),(2)により、ハーフトーンマスクの製造時間を短縮することが可能となる。
- (4).上記(1)により、ハーフトーンマスクの製造工程における欠陥発生率を低減できるので、歩留まりを向上させることが可能となる。
- (5).上記(1)により、遮光体パターンの寸法精度および遮光体パターン形成面内におけるパターン寸法の均一性を向上させることができる。このため、例えば遮光体パターン形成面内に遮光体パターンの疎密差や寸法差等があったとしても、パターン寸法上信頼性の高いハーフトーンマスクを提供することが可能となる。

【 0 1 1 2 】

(実施の形態 3)

本実施の形態においては、前記実施の形態 1 で用いたカーボンを分散させたレジスト (I) の代わりに、調製例 3 で調製した二酸化チタンを分散させたレジスト (III) を用いて、前記実施の形態 1 と同様に、図 1 ~ 図 3 に示したように、石英基板 1 上に塗膜を形成し、電子線描画装置により露光を行って、次いで露光後バーク、スプレー現像を行って、膜厚 0. 6 0 μ m で最小寸法が 1. 0 μ m のネガ型の遮光体パターン 2 を形成した。

【 0 1 1 3 】

二酸化チタンを分散させたレジスト (III) で形成した遮光体パターン 2 の膜厚 0. 6 0 μ m での OD 値は、ArF エキシマレーザーの波長 1 9 3 n m で 4. 8 (透過率 0. 0 0 1 6 %)、KrF エキシマレーザー光の波長 2 4 8 n m で 3

． 9（透過率0． 013％）、 i 線の露光波長である365nmで2． 4（透過率0． 39％）であった。

【0114】

（実施の形態4）

本実施の形態においては、前記実施の形態1で用いたカーボンを分散させたレジスト（I）の代わりに、調製例4で調製した酸化アルミニウムを分散させたレジスト（IV）を用いて、前記実施の形態1と同様に、図1～図3に示したように、石英基板1上に塗膜を形成し、電子線描画装置により露光を行って、次いで露光後バーク、スプレー現像を行って、膜厚0． 70 μ mで最小寸法が1． 2 μ mのポジ型の遮光体パターン2を形成した。

【0115】

酸化アルミニウムを分散させたレジスト（IV）で形成したパターン部の膜厚0． 70 μ mでのOD値は、ArFエキシマレーザーの波長193nmで4． 7（透過率0． 0020％）、KrFエキシマレーザー光の波長248nmで3． 6（透過率0． 025％）、i 線の露光波長である365nmで2． 2（透過率0． 63％）であった。

【0116】

本実施の形態によれば、前記実施の形態1～3で得られた効果の他に、以下の効果を得ることができる。すなわち、微粒子状物質として金属酸化物を用いることにより、遮光パターン2の耐光性のみならず機械的な強度をも向上させることができるので、すなわち、マスクMの耐久性を向上させることができるので、マスクMの寿命を向上させることが可能となる。

【0117】

（実施の形態5）

本実施の形態においては、前記実施の形態1で用いたカーボンを分散させたレジスト（I）の代わりに、調製例5で調製したカーボンを分散させた分散させたレジスト（V）を用いて、前記実施の形態1と同様に、図1～図3に示したように、石英基板1上に回転塗布し、90℃1分バークして、膜厚700nmの塗膜を得た。それを石英基板1側からレーザーライタ（ALTA3500）により、

波長 3 6 4 n m の光を $5 0 \text{ m J} / \text{c m}^2$ 照射して、露光後、界面活性剤としてポリオキシエチレン 0. 0 5 % を含む、0. 2 % 水酸化テトラメチルアンモニウムで 1 2 0 秒間現像して、ネガ型の遮光体パターン 2 を得た。その結果、残膜厚 5 0 0 n m で最小寸法が $2 \mu \text{ m}$ の遮光体パターン 2 を含むフォトマスクを得た。このときの i 線 (3 6 5 n m) でのレジストパターン部の OD 値は 2. 4 で、透過率は 0. 4 % であった。この場合、レーザライタを用いてパターンを転写するので、チャージアップの問題が生じない。したがって、パターンの寸法精度を向上できる。また、チャージアップ防止のための導電性膜を塗布する必要が無いので、マスク製造工程の短縮およびマスクコストの低減を図ることが可能となる。

【 0 1 1 8 】

また、レジスト膜上に前記実施の形態 1 と同じように帯電防止膜をつけて、電子線描画装置 (日立 HL - 8 0 0 D) により露光を行って、次いで露光後ベーク、スプレー現像を行って、膜厚 5 5 0 n m で最小寸法が $1. 2 \mu \text{ m}$ のネガ型の遮光体パターン 2 がついたマスク M を形成した。このときの i 線 (3 6 5 n m) でのレジストパターン部の OD 値は 2. 6 で、透過率は 0. 2 3 % であった。

【 0 1 1 9 】

(実施の形態 6)

図 5 (a) ~ (g) は、本発明の他の実施の形態である位相シフトマスクの製造方法を示したものである。ここでは、レベンソン型の位相シフトマスクの製造方法を例示する。

【 0 1 2 0 】

まず、図 5 (a) に示すように、前記石英基板 (ブランク) 1 上にシフト膜 1 3 を形成した。シフト膜 1 3 の膜厚 d は、露光光の波長を λ 、シフト膜 1 3 の露光波長に対する屈折率を n としたときに、 $\lambda / (2 (n - 1))$ となるように設定した。

【 0 1 2 1 】

ここでシフト膜 1 3 は、スパッタリング形成の SiO_x としたがこれに限るものではない。露光光を透過し、膜厚及び屈折率が均質な膜であれば他の膜も用いることが出来る。例えばジルコニウムオキサイド、モリブデンシリサイドまたは

CrOF_3 等がある。また、特に SnO_x や TiO_x 等のような屈折率が高い膜は膜厚 d も薄くでき、その後の微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンの形成が容易になることから好ましい。屈折率が1.6以上でその膜厚効果が現れてくる。また、導電性膜であれば次に示すレジストのEB描画の際にチャージアップの影響を受けることがないため、このシフト膜13は導電性膜であることが好ましい。導電膜としてはITO等がある。

【0122】

また、耐久性を向上させるために、シフト膜13を被着した後に加熱処理を施したが、膜厚 d の設定はこの熱処理後の膜厚である。ここでは熱処理として、例えば200℃、30分のバークを行なったがこれに限るものではない。また、この膜厚は位相角を決定する重要なものなので熱処理を含めた膜形成後測定し、基準値以内に収まっていない場合は除去及び再形成した。この膜厚ばらつきの許容値は寸法及び必要寸法精度によって左右されるが一般には1%程度である。平坦上にシフト膜13を被着することから膜厚均一性がとれやすく、またエッチング時のローディング効果による寸法毎に位相角（膜厚）が変わるという問題も生じないことから高い解像度と寸法精度を容易に得ることが出来た。ここではシフト膜形成法としてスパッタリング法を用いたが、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法や塗布形成法も用いることが出来る。特に、塗布形成法は膜厚の均一性が良いという特長があり、この場合は、例えば0.2%の均一性で膜形成することも可能であった。これは位相角ズレに換算して約0.1°に相当する精度の高いものである。また位相シフト膜の膜欠陥（ピンホール欠陥や異物欠陥）を検査し、欠陥が検出された場合はシフト膜を再生、再作成した。初期の段階で位相欠陥に繋がる欠陥対策が可能となるため工程管理が容易となる。

【0123】

次に、図5(b)に示すように、シフト膜13の上に電子線レジスト14を塗布形成し、所望のシフト描画パターンを露光した。シフト膜13が導電膜でない場合はこの電子線レジスト14の上に水溶性導電膜を形成し、電子線描画時のチャージアップ対策を施した。このような対策を施さないとチャージアップにより描画パターンの位置ずれを起こす。本実施の形態では導電膜を形成しておいたため

チャージアップによる描画位置ずれは起こさなかった。チャージアップを防止するために必要な導電率を調べたところシート抵抗で、例えば $50\text{M}\Omega/\text{cm}^2$ 以下の抵抗に抑えれば十分な効果があることが明らかにされた。

【 0 1 2 4 】

次に、図 5 (c) に示すように、現像を行なってレジストパターン 1 4 a を形成し、その後、図 5 (d) に示すように、このレジストパターン 1 4 a をエッチングマスクにしてエッチングによってシフト膜 1 3 を加工し、さらに、レジストパターン 1 4 a を除去して図 5 (e) に示すように、シフトパターン 1 3 a を石英基板 1 上に形成した。この際、シフトパターン 1 3 a の側面をテーパ加工しておいた。テーパ角は約 60° とした。ここでエッジ検出法で位相シフト欠け欠陥や残り欠陥を検査した。遮光体がこのシフトパターン 1 3 a の回りを取り囲んでいないためエッジ検出法でシフト欠陥を検査出来るため簡便でかつ検出精度の高い位相欠陥検査を行なうことが出来た。

【 0 1 2 5 】

その後、図 5 (f) に示すように、調製例 1 で調整したカーボンを分散させたレジスト (I) からなるレジスト膜 2 R を膜厚 420nm で塗布し、所望の形状の電子線描画を行った。この露光の際もシフトパターン 1 3 a の描画の際と同様チャージアップ防止のための導電膜を形成することが有効である。本実施の形態においては、例えばシート抵抗 $30\text{M}\Omega/\text{cm}^2$ の導電膜をレジスト (I) からなるレジスト膜 2 R 上に被着した。

【 0 1 2 6 】

ここでは、シフト膜 1 3 の外周部をテーパ加工してあるためレジスト膜 2 R の被覆性が良く、膜厚変動も比較的少ないため遮光体パターン 2 の寸法精度が高かった。直接段差上を横切るパターンはないが、レジスト膜厚変動の影響は広い範囲に及ぶためこのテーパ加工の効果は大きい。ここではテーパ角を 60° としたが、これより値を小さくして、よりなだらかにすると膜厚変動を減らすことができる。一方で合わせ余裕を持たせた上でそのテーパ部を覆うように遮光パターンを形成しておく必要があることから最小の遮光体パターン幅が制限される。最適なテーパ角は、パターン最小ルール及びシフトとこの遮光体パターンの合わせ精

度の見合いから決まる。

【0127】

その後、図5(g)に示すように、現像を行なってカーボンを分散させたレジスト(I)からなる遮光体パターン2を形成した。さらに、加熱あるいはDUV照射あるいはその双方の処理を行った。この処理を施すことにより遮光体パターン2の露光光に対する照射耐性を高めることが可能となる。

【0128】

このように形成したカーボンを分散させたレジスト(I)の遮光体パターン2の残膜厚400nmのOD値を測定したところ、KrFエキシマレーザー光の波長248nmで3.2であり、透過率に換算すると0.063%であった。またArFエキシマレーザー光の波長193nmで4.0であり、透過率に換算すると0.01%であった。したがって、このようにして形成したカーボンを分散させたレジスト(I)の遮光体パターン2は、KrF及びArFエキシマレーザー露光用のレベンソン型位相シフトマスクの遮光部として適当であることが明らかにされた。

【0129】

さらに、調製例3、4で調製した微粒子状物質を分散させたレジストを用いても、同様にレベンソン型位相シフトマスクが形成できた。

【0130】

本実施の形態による位相シフトマスクは位相誤差0.5°以内という極めて位相制御性が高いものであり、その寸法依存性もないことから、パターン転写を行なったときの寸法精度及び解像度を高くすることができた。また、遮光体パターン2はブランクス及び位相シフタと大きな面積で接触しておりパターン剥がれ等の欠陥も発生しなかった。さらに、製造工程も、金属膜のみを遮光体とする通常のマスキの製造方法に比べ相対的に少ないため歩留まりも高く、またTATも短かった。TATは約半減させることができ、歩留まりは上記通常のマスキの製造方法の30%から90%へと大きく改善できた。

【0131】

(実施の形態7)

本実施の形態のマスクの製造方法を図6(a)～(e)を用いて説明する。

【0132】

まず、図6(a)に示すように、前記と同様の石英基板（ブランク）1上に感光性シフト膜15を形成した。感光性シフト膜15としては、例えば有機SOG（Spin On Glass）に酸発生剤を添加したものをを用いた。酸発生剤としてはTPS（トリフェニルスルフォニウムトリフレート）を用いたがこれに限るものではない。感光性シフト膜15も有機SOGに限るものではなく、露光光に対し透明で照射耐性があり、かつマスク描画の際に感光性を有するものであれば良い。ここで用いた感光性シフト膜15の露光光（波長193nm）に対する屈折率は1.58と石英基板1の屈折率1.56と大きな差はない。このため、多重干渉を低減できて寸法精度上の効果がある。また、石英基板1上に導電膜を形成しておくことも前記実施の形態6と同様に、続く感光性シフト膜15の描画の際におけるチャージアップ防止の効果があった。ここでは塗布により感光性シフト膜15を形成したが、光CVD法等のような他の方法を用いても良い。但し、塗布形成法は簡便で欠陥発生も少ないという優れた特長がある。感光性シフト膜15を塗布した後、例えば120℃の熱処理を行なった。膜形成後、欠陥検査を行ないピンホール欠陥や異物欠陥等がないことを確認した。これらの欠陥がある場合は感光性シフト膜15を除去し、再形成した。

【0133】

この感光性シフト膜15の膜厚dは、後述の250℃で行っているベークの後に $\lambda / (2(n-1))$ となるように補正を加えた値にした。ここで、露光光の波長を λ 、ベークの後の感光性シフト膜15の露光波長に対する屈折率をnとした。

【0134】

次に、図6(b)に示すように、感光性シフト膜15を直接電子線描画した。このパターン描画処理に際して、感光性シフト膜15の上には水溶性導電膜を形成し、電子線描画時のチャージアップ対策を施した。このような対策を施さないとチャージアップにより描画パターンの位置ずれを起こす。本実施の形態では導電膜を形成しておいたためチャージアップによる描画位置ずれは起こさなかった。

【 0 1 3 5 】

次に、図 6 (c) に示すように、現像を行なってシフトパターン 1 5 a を形成した。その後、露光光照射耐性の向上及び風化防止を目的のためにシフトパターン 1 5 a に対して加熱処理した。ここでは熱処理として、例えば 2 5 0 ℃、3 0 分のベークを行なったがこれに限るものではない。高温にするほど耐性が向上する。また、シフトパターン 1 5 a の膜厚は、位相角を決定する重要なものなので熱処理後測定し、基準値以内に収まっていない場合は除去及び再形成した。この膜厚ばらつきの許容値は寸法及び必要寸法精度によって左右されるが一般には 1 % 程度である。平坦上にシフトパターン 1 5 a を被着することから膜厚均一性がとれやすく、また、エッチング時のローディング効果による寸法毎に位相角（膜厚）が変わるという問題も生じないことから高い解像度と寸法精度を容易に得ることが出来た。その後、エッジ検出法で位相シフト欠け欠陥や残り欠陥を検査した。遮光体がこのシフトパターン 1 5 a の回りを取り囲んでいないためエッジ検出法でシフト欠陥を検査出来るため簡便でかつ検出精度の高い位相欠陥検査を行なうことが出来た。このようにして無欠陥で位相制御性の優れた位相シフトパターンをエッチング工程なしに塗布、ベーク、露光及び現像工程のみで形成することが出来た。このように本実施の形態では、シフトパターン 1 5 a を形成する際に、レジスト塗布工程およびエッチング工程を不要とすることができるので、前記実施の形態 6 よりもマスクの製造工程を短縮できる。また、材料費、燃料費および設備費を削減できるので、マスクのコストを低減できる。

【 0 1 3 6 】

その後、図 6 (d) に示すように、調製例 1 で調製したカーボンを分散させたレジスト (I) からなるレジスト膜 2 R を膜厚 4 2 0 n m で塗布し、所望の形状の電子線描画を行った。この露光の際もシフトパターン 1 5 a の描画の際と同様チャージアップ防止のための導電膜の形成が有効である。本実施の形態においては、例えばシート抵抗 $40\text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ の導電膜をレジスト膜 2 R 上に被着した。

【 0 1 3 7 】

その後、図 6 (e) に示すように、現像を行なってカーボンを分散させたレジスト (I) からなる遮光体パターン 2 を形成した。さらに、加熱あるいは DUV 照

射あるいはその双方の処理を行った。この処理を施すことにより遮光体パターン 2 の露光光に対する照射耐性が高まった。

【 0 1 3 8 】

このように形成したカーボンを分散させたレジスト (I) の遮光体パターン 2 の残膜厚 4 0 0 n m の O D 値を測定したところ、K r F エキシマレーザ光でも、A r F エキシマレーザ光でも前記実施の形態 6 と同様の結果が得られた。したがって、本実施の形態 7 の場合も、遮光体パターン 2 は、K r F 及び A r F エキシマレーザ露光用のレベンソン型位相シフトマスクの遮光部として適当であることが明らかにされた。さらに調製例 3, 4 で調製した微粒子状物質を分散させたレジストを用いても、同様にレベンソン型位相シフトマスクが形成できた。

【 0 1 3 9 】

本実施の形態によれば、前記実施の形態 6 と同様の位相誤差の精度のものを得ることができ、その寸法依存性も無いことから、A r F 露光光でパターン転写を行った際に、高い寸法精度および解像度を得ることができた。また、この場合の遮光体パターン 2 は、シフトパターン 1 5 a および石英基板 1 と大きな面積で接触しておりパターン剥がれ等の欠陥も発生しなかった。さらに、マスクの製造工程数は前記通常のマスクの製造方法に比べて大幅に少なく、しかも欠陥発生の少ない塗布、ベーク、露光、現像、検査工程のみからなっている (エッチング工程が無い) ため歩留まりも高く、また T A T も短かった。本実施の形態では、T A T は約 1 / 3 低減でき、歩留まりは前記通常のマスクの製造方法の 3 0 % から 9 0 % へと大きく改善させることができた。本実施の形態では、例えば A r F 露光としたが、シフトパターン 1 5 a の膜厚を K r F 用に調整すれば、K r F 露光でも有効であることを確認した。

【 0 1 4 0 】

(実施の形態 8)

本実施の形態の位相シフトマスクの製造方法を図 7 (a) ~ (f) により説明する。

【 0 1 4 1 】

まず、図 7 (a) に示すように、前記と同様の石英基板 (ブランクス) 1 上に電子線レジスト 1 4 を塗布形成し、所望のシフト描画パターンを電子線 E B により

露光した。この電子線レジスト 1 4 の上に水溶性導電膜を形成し、電子線描画時のチャージアップ対策を施した。これにより、前記実施の形態 1 ～ 7 と同様に、チャージアップによる描画位置ずれを防止することができた。チャージアップを防止するために必要な導電率を調べたところシート抵抗で、例えば $50 \text{ M}\Omega / \text{cm}^2$ 以下の抵抗に抑えれば十分な効果があることが本発明者らにより明らかにされた。

【 0 1 4 2 】

次に、図 7 (b) に示すように、現像を行なってレジストパターン 1 4 a を形成し、その後、図 7 (c) に示すように、このレジストパターン 1 4 a をエッチングマスクにして石英基板 1 をエッチングによって加工し、さらに、レジストパターン 1 4 a を除去して、図 7 (d) に示すように、シフトパターン 1 6 を石英基板 1 上に形成した。この際、加工によって掘り込む膜厚 d は、露光光の波長を λ , 石英基板 1 の露光波長に対する屈折率を n としたときに $\lambda / (2 (n - 1))$ となるように設定した。

【 0 1 4 3 】

その後、図 7 (e) に示すように、調製例 1 で調製したカーボンを分散させたレジスト (I) からなるレジスト膜 2 R を膜厚 420 nm で塗布し、所望の形状の電子線描画を行った。この露光の際もシフトパターン 1 6 の描画の際と同様チャージアップ防止のための導電膜形成が有効である。本実施の形態においては、その際に、例えばシート抵抗が $30 \text{ M}\Omega / \text{cm}^2$ の導電膜をレジスト膜 2 R 上に被着した。

【 0 1 4 4 】

その後、図 7 (f) に示すように、現像を行なってカーボンを分散させたレジスト (I) の遮光体パターン 2 を形成した。さらに、前記と同様に加熱あるいは DU V 照射あるいはその双方の処理を行った。この処理を施すことにより遮光体パターン 2 の露光光に対する照射耐性が高めることが可能である。

【 0 1 4 5 】

このように形成したカーボンを分散させたレジスト (I) の遮光体パターン 2 の残膜厚 400 nm の OD 値を測定したところ、KrF エキシマレーザ光でも、

A r F エキシマレーザ光でも前記実施の形態 6, 7 と同様の結果が得られた。したがって、本実施の形態 8 の場合も、遮光体パターン 2 は、K r F 及び A r F エキシマレーザ露光用のレベンソン型位相シフトマスクの遮光部として適当であることが明らかにされた。さらに調製例 3, 4 で調製した微粒子状物質を分散させたレジストを用いても、同様にレベンソン型位相シフトマスクが形成できた。

【 0 1 4 6 】

本実施の形態によれば、前記実施の形態 6 と同様の作用、効果が得られた。すなわち、パターン寸法精度及び解像度を高くすることができた。また、遮光体パターン 2 の剥離等のような欠陥も発生しなかった。また、マスクの製造工程における歩留まりを前記通常のマスクの 3 0 % から 9 0 % へと大幅に向上させることができた。さらに、マスク製造における T A T を通常のマスクの場合の約半分に短縮できた。

【 0 1 4 7 】

(実施の形態 9)

本実施の形態においては、本発明を、例えばツイン・ウエル方式の C M I S (Complementary MIS) 回路を有する半導体集積回路装置の製造方法に適用した場合について図 8 により説明する。

【 0 1 4 8 】

図 8 は、その製造工程中におけるウエハ 5 の要部断面図である。ウエハ 5 を構成する半導体基板 5 S は、例えば n⁻型の平面が円形状の S i 単結晶からなる。その上部には、例えば n ウエル N W L および p ウエル P W L が形成されている。n ウエル N W L には、例えば n 型不純物のリンまたは A s が導入されている。また、p ウエル P W L には、例えば p 型不純物のホウ素が導入されている。n ウエル N W L および p ウエル P W L は、例えば以下のようにして形成する。

【 0 1 4 9 】

まず、半導体基板 5 S 上にマスク合わせ用のウエハアライメントマークを形成する。このウエハアライメントマークは選択酸化工程を付加してウエル形成時に作成することもできる。その後、図 8 (a) に示すように、半導体基板 5 S 上に酸化膜 2 1 を形成し、引き続きインプラマスク用のレジストパターン 2 2 a を酸化

膜 2 1 上に形成する。その後、例えばリンをインプラした。このインプラマスク用レジストパターン 2 2 a の形成には、i 線縮小投影露光装置および前記実施の形態 1 に記載のカーボンを分散させたレジストからなる遮光体パターン 2 を有する i 線用のマスク M を用いた。

【 0 1 5 0 】

ここでは、最小パターン幅が、この工程の場合、例えば $2\ \mu\text{m}$ と大きいため、i 線リソグラフィを用いた。ウエハ 5 上のレジストパターン 2 2 a としては、例えば i 線に感度を持つノボラック樹脂とジアゾナフトキノンからなる非化学増幅系のポジ型レジストを用いた。また、前記実施例 3、4、5 のいずれかで作成したマスク M を用いても、同様にインプラマスク用レジストパターン 2 2 a を形成することができた。

【 0 1 5 1 】

その後、アッシングを行ってレジストパターン 2 2 a を除去し、酸化膜 2 1 を除去した後、図 8 (b) に示すように、半導体基板 5 S 上に酸化膜 2 3 を形成し、引き続きインプラマスク用のレジストパターン 2 2 b を酸化膜 2 3 上に形成する。その後、例えばホウ素をインプラした。このインプラマスク用レジストパターン 2 2 b の形成には、i 線縮小投影露光装置および前記実施の形態 1 に記載のカーボンを分散させたレジストからなる遮光体パターン 2 を有する i 線用のマスク M を用いた。

【 0 1 5 2 】

ここでも、最小パターン幅が、この工程の場合、例えば $2\ \mu\text{m}$ と大きいため、i 線リソグラフィを用いた。ウエハ 5 上のレジストパターン 2 2 b としては、例えば i 線に感度を持つノボラック樹脂とジアゾナフトキノンからなる非化学増幅系のポジ型レジストを用いた。また、前記実施例 3、4、5 のいずれかで作成したマスク M を用いても、同様にインプラマスク用レジストパターン 2 2 b を形成することができた。

【 0 1 5 3 】

その後、レジストパターン 2 2 b および酸化膜 2 3 を除去した後、図 8 (c) に示すように、半導体基板 5 S の主面（素子形成面）に、例えば酸化シリコン膜

からなる分離用のフィールド絶縁膜 2 4 を溝型アイソレーションの形で形成した。なお、アイソレーション方法としては L O C O S (Local Oxidization of Silicon) 法を用いても良い。このアイソレーション作製時のリソグラフィには、K r F エキシマレーザ縮小投影露光装置および前記実施の形態 1 に記載のカーボンを分散させたレジストからなる遮光体パターン 2 を有する K r F エキシマレーザ用のマスク M を用いた。

【 0 1 5 4 】

このフィールド絶縁膜 2 4 によって囲まれた活性領域には、n M I S Q n および p M I S Q p が形成されている。n M I S Q n および p M I S Q p のゲート絶縁膜 2 5 は、例えば酸化シリコン膜からなり、熱酸化法等によって形成されている。また、n M I S Q n および p M I S Q p のゲート電極 2 6 は、例えば低抵抗ポリシリコンからなるゲート形成膜を C V D 法等によって堆積した後、その膜を、A r F エキシマレーザ縮小投影露光装置および前記実施の形態 1 に記載のカーボンを分散させたレジストからなる遮光体パターン 2 を有する A r F エキシマレーザ用のマスク M を用いてリソグラフィを行い、その後、エッチングを行って形成されている。この際のウエハ 5 上のレジストには、例えばアクリル樹脂系の化学増幅系レジストを用いた。なお、このゲート電極 2 6 は、K r F エキシマレーザ縮小投影露光装置および前記実施の形態 6 ～ 8 のいずれかに記載のカーボンを分散させたレジストからなる遮光体パターン 2 を有する K r F エキシマレーザ用のレベンソン型位相シフトマスクを用いてリソグラフィを行っても形成できた。ただし、寸法精度の関係で A r F エキシマレーザ露光の方が望ましい。また、前記実施の形態 6, 7 あるいは 8 に記載の位相シフトマスクを用いるとさらに寸法精度が向上するので、より好ましい。

【 0 1 5 5 】

n M I S Q n の半導体領域 2 7 は、例えばリンまたはヒ素を、ゲート電極 2 6 をマスクとして半導体基板 5 S にイオン注入法等によって導入することにより、ゲート電極 2 6 に対して自己整合的に形成されている。また、p M I S Q p の半導体領域 2 8 は、例えばホウ素を、ゲート電極 2 6 をマスクとして半導体基板 5 S にイオン注入法等によって導入することにより、ゲート電極 2 6 に対して自己

整合的に形成されている。ただし、上記ゲート電極 2 6 は、例えば低抵抗ポリシリコンの単体膜で形成されることに限定されるものではなく種々変更可能であり、例えば低抵抗ポリシリコン膜上にタングステンシリサイドやコバルトシリサイド等のようなシリサイド層を設けてなる、いわゆるポリサイド構造としても良いし、例えば低抵抗ポリシリコン膜上に、窒化チタンや窒化タングステン等のようなバリア導体膜を介してタングステン等のような金属膜を設けてなる、いわゆるポリメタル構造としても良い。

【 0 1 5 6 】

まず、このような半導体基板 5 S 上に、図 8 (d) に示すように、例えば酸化シリコン膜からなる層間絶縁膜 2 9 a を C V D 法等によって堆積した後、その上面にポリシリコン膜を C V D 法等によって堆積する。続いて、そのポリシリコン膜を、K r F エキシマレーザ縮小投影露光装置および前記実施の形態 1 のカーボンを分散させたレジストからなる遮光体パターン 2 を有する K r F エキシマレーザ用のマスク M を用いてリソグラフィを行い、エッチングしてパターニングした後、そのパターニングされたポリシリコン膜の所定領域に不純物を導入することにより、ポリシリコン膜からなる配線 3 0 L および抵抗 3 0 R を形成する。このパターニングに際して用いたウエハ 5 上のレジストには、例えば K r F エキシマレーザ光に感度を持つフェノール樹脂をベース樹脂とした化学増幅系レジストを用いた。要求されるパターン寸法と寸法精度がゲートのそれより緩いため、A r F エキシマレーザ露光より露光コストの安い K r F エキシマレーザ露光を用いてコストを削減した。A r F エキシマレーザ露光を用いるか、K r F エキシマレーザ露光を用いるかの判断は、必要な最小寸法と要求寸法精度およびその工程にかかるコストの見合いで決める。

【 0 1 5 7 】

その後、図 8 (e) に示すように、半導体基板 5 S 上に、例えば酸化シリコン膜からなる層間絶縁膜 2 9 b を C V D 法等によって堆積した後、層間絶縁膜 2 9 a , 2 9 b に半導体領域 2 7 , 2 8 および配線 3 0 L の一部が露出するようなコンタクトホール 3 1 を K r F エキシマレーザ縮小投影露光装置および前記実施の形態 2 のカーボンを分散させたレジストからなる遮光体パターン 2 を有する K r F

エキシマレーザ用のハーフトーン型位相シフトマスクを用いてリソグラフィを行い、エッチングして穿孔する。このパターニング処理に際してウエハ 5 上のレジストには、例えば KrF エキシマレーザ光に感度を持つフェノール樹脂をベース樹脂とした化学増幅系レジストを用いた。

【 0 1 5 8 】

ここではコンタクトホール 3 1 の孔径が、例えば $0.18\mu\text{m}$ であったため、KrF エキシマレーザ露光を用いたが、例えば $0.15\mu\text{m}$ より小さな孔径が必要な場合は ArF エキシマレーザ露光を用いることが好ましい。KrF エキシマレーザ露光では $0.15\mu\text{m}$ より小さな孔径を安定して解像することが困難なためである。

【 0 1 5 9 】

さらに、半導体基板 5 S 上に、例えばチタン (Ti)、窒化チタン (TiN) およびタングステン (W) からなる金属膜をスパッタリング法および CVD 法等により順次堆積した後、その金属膜を KrF エキシマレーザ縮小投影露光装置および前記実施の形態 1 のカーボンを分散させたレジストからなる遮光体パターン 2 を有する KrF エキシマレーザ用のマスク M を用いてリソグラフィを行い、エッチングすることにより、図 8 (f) に示すように、第 1 層配線 3 2 を形成する。このパターニングの際のウエハ 5 上のレジストには、例えば KrF エキシマレーザ光に感度を持つフェノール樹脂をベース樹脂とした化学増幅系レジストを用いた。これ以降は、第 1 層配線 3 2 と同様に第 2 層配線以降を形成し、半導体集積回路装置を製造する。ここでは配線ピッチが、例えば $0.36\mu\text{m}$ であったため、KrF エキシマレーザ露光を用いたが、解像度の関係から、例えば $0.3\mu\text{m}$ より配線ピッチパターンを形成する場合は ArF エキシマレーザ露光を用いる。

【 0 1 6 0 】

カスタム LSI 製品では、特に第 1 層配線 3 2 を中心にマスクデバッグが行われることが多い。第 1 層配線 3 2 へのマスク供給 TAT の速さが製品開発力を決め、かつ必要なマスク枚数も多くなるので、この工程に本発明を適用するのは効果が特に大きい。また、第 2 層配線での最小パターン寸法は、例えば $0.35\mu\text{m}$ (パターンピッチは、例えば $0.8\mu\text{m}$) と露光波長 ($0.248\mu\text{m}$) に比べて

十分太いものであった。そこで、そこには本発明の前記実施の形態 1 のカーボン
を分散させたレジストからなる遮光体パターン 2 を有する K r F エキシマレーザ
ー用のマスク M を適用した。

【 0 1 6 1 】

本発明のカーボンに代表される微粒子状物質を含有する遮光体パターン 2 を有
するマスク M を用いることにより、i 線、K r F、A r F のいずれにも対応可能
であったことから、寸法に応じて適切な光源および露光装置を用いれば良く、コ
スト削減に役立った。しかも、前記通常のマスクよりコストを低くし、また T A
T を短くすることができた。さらに、カーボンに代表される微粒子状物質を含有
する遮光体パターン 2 を有するマスク M は、露光光に対して安定であり、カスタ
ム L S I を 3 0 0 万個生産するのに相当する露光量である $7 0 0 \text{ J} / \text{cm}^2$ の K
r F エキシマレーザ光を照射した後も、透過率及びマスク M 上の遮光体パター
ン 2 の形状は変化しなかった。

【 0 1 6 2 】

以上、本発明者らによってなされた発明を実施の形態に基づき具体的に説明し
たが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しな
い範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。

【 0 1 6 3 】

例えばマスク上の遮光体パターンをピーリングによって除去しても良い。すな
わち、粘着テープを遮光体パターンに貼り付けた状態で剥がすことにより、遮光
体パターンを除去しても良い。

【 0 1 6 4 】

また、前記実施の形態 9 では、C M I S 回路を有する半導体装置の製造方法に
本発明を適用した場合について説明したが、これに限定されるものではなく種々
変更可能であり、例えば D R A M (Dynamic Random Access Memory)、S R A M
(Static Random Access Memory) またはフラッシュメモリ (E E P R O M ; E l e
ctric Erasable Programmable Read Only Memory) 等のようなメモリ回路を有す
る半導体装置、マイクロプロセッサ等のような論理回路を有する半導体装置ある
いは上記メモリ回路と論理回路とを同一半導体基板に設けている混載型の半導体

装置にも適用できる。

【 0 1 6 5 】

以上の説明では主として本発明者らによってなされた発明をその背景となった利用分野である半導体装置の製造方法に適用した場合について説明したが、それに限定されるものではなく、例えば液晶パネル、ディスクアレイ、磁気ディスクヘッドまたはマイクロマシンの製造方法にも適用できる。

【 0 1 6 6 】

【発明の効果】

本願によって開示される発明のうち、代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば、以下の通りである。

- (1).本発明によれば、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンを有するフォトマスクを使用することにより、露光光の波長が100nm～数百nmの領域で十分な遮光性を得ることが可能となる。
- (2).本発明によれば、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンを有するフォトマスクを使用することにより、その遮光性が長時間の使用に際しても変化しない高い耐光性を有するフォトマスクを得ることが可能となる。
- (3).本発明によれば、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンを有するフォトマスクを使用することにより、フォトマスクのマスクパターンの形成に際してエッチング工程を無くすことができるので、フォトマスクの製造時間を短縮することが可能となる。
- (4).上記(3)により、上記フォトマスクを用いた露光処理によって半導体装置を開発または製造することにより、半導体装置の開発期間または製造時間を短縮することが可能となる。
- (5).本発明によれば、微粒子状物質とバインダーとを少なくとも含む遮光体パターンを有するフォトマスクを使用することにより、フォトマスクのマスクパターンの形成に際してエッチング工程を無くすことができるので、フォトマスクのコストを低減することが可能となる。
- (6).上記(5)により、上記フォトマスクを用いた露光処理によって半導体装置を製造することにより、半導体装置のコストを低減することが可能となる。

(7).本発明によれば、上記フォトマスクを用いることにより、少量多品種の半導体装置を短時間に開発でき、かつ、低コストで製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施の形態である半導体装置の製造工程における露光方法の説明図である。

【図 2】

図 1 で説明した露光方法で用いたフォトマスクの一例であって、(a) は、そのフォトマスクの全体平面図、(b) は (a) の A - A' 線の断面図である。

【図 3】

(a) ~ (c) は図 1 および図 2 で説明した露光方法で用いるフォトマスクの製造工程中の要部断面図である。

【図 4】

本発明の一実施の形態である露光方法で用いるマスクのパターンを構成するカーボンを分散させたレジスト (I) の分光特性を示す特性図である。

【図 5】

(a) ~ (g) は本発明の他の実施の形態であるフォトマスクの製造工程中の要部断面図である。

【図 6】

(a) ~ (e) は本発明の他の実施の形態であるフォトマスクの製造工程中の要部断面図である。

【図 7】

(a) ~ (f) は本発明のさらに他の実施の形態であるフォトマスクの製造工程中の要部断面図である。

【図 8】

(a) ~ (f) は本発明の他の実施の形態である半導体装置の製造工程における要部断面図である。

【図 9】

本発明者らが検討したフェノール樹脂をベースとする代表的な電子線レジスト

の分光特性を示す特性図である。

【符号の説明】

- 1 石英基板（ガラス基板、マスク基体、マスク基板）
- 2 遮光体パターン
- 2 R フォトレジスト膜
- 3 露光光
- 4 投影レンズ
- 5 半導体ウエハ
- 5 S 半導体基板
- 6 フォトレジスト
- 7 a ウエハ合わせマーク
- 7 b レチクルアライメントマーク
- 8 遮光帯
- 9 a ペリクル用フレーム
- 9 b ペリクル膜
- 1 0 レチクルステージ
- 1 1 接触面
- 1 2 水溶性導電膜
- 1 3 シフタ膜
- 1 3 a シフタパターン
- 1 4 電子線レジスト
- 1 4 a レジストパターン
- 1 5 感光性シフタ膜
- 1 5 a シフタパターン
- 1 6 シフタパターン
- 2 1 酸化膜
- 2 2 a, 2 2 b レジストパターン
- 2 3 酸化膜
- 2 4 フィールド絶縁膜

2 5 ゲート絶縁膜

2 6 ゲート電極

2 7 半導体領域

2 8 半導体領域

2 9 a, 2 9 b 層間絶縁膜

3 0 L 配線

3 0 R 抵抗

3 1 . コンタクトホール

3 2 第 1 層配線

M フォトマスク

P A パターン領域

E B 電子線

NWL n ウエル

PWL p ウエル

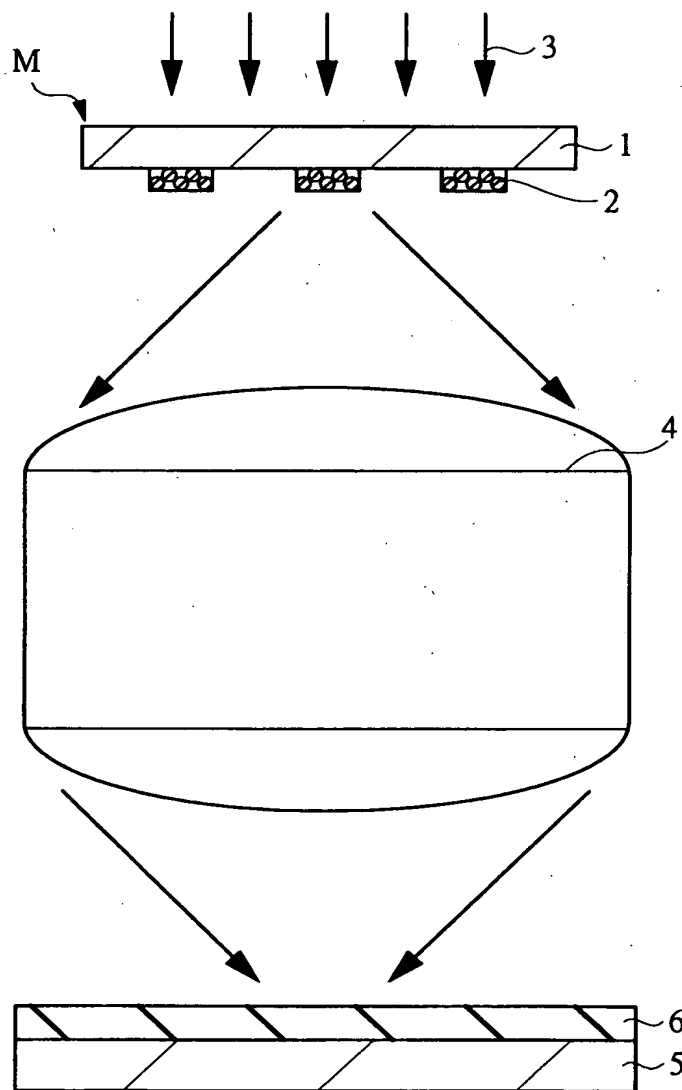
Qp p チャネル型の M I S ・ F E T

Qn n チャネル型の M I S ・ F E T

【書類名】 図面

【図 1】

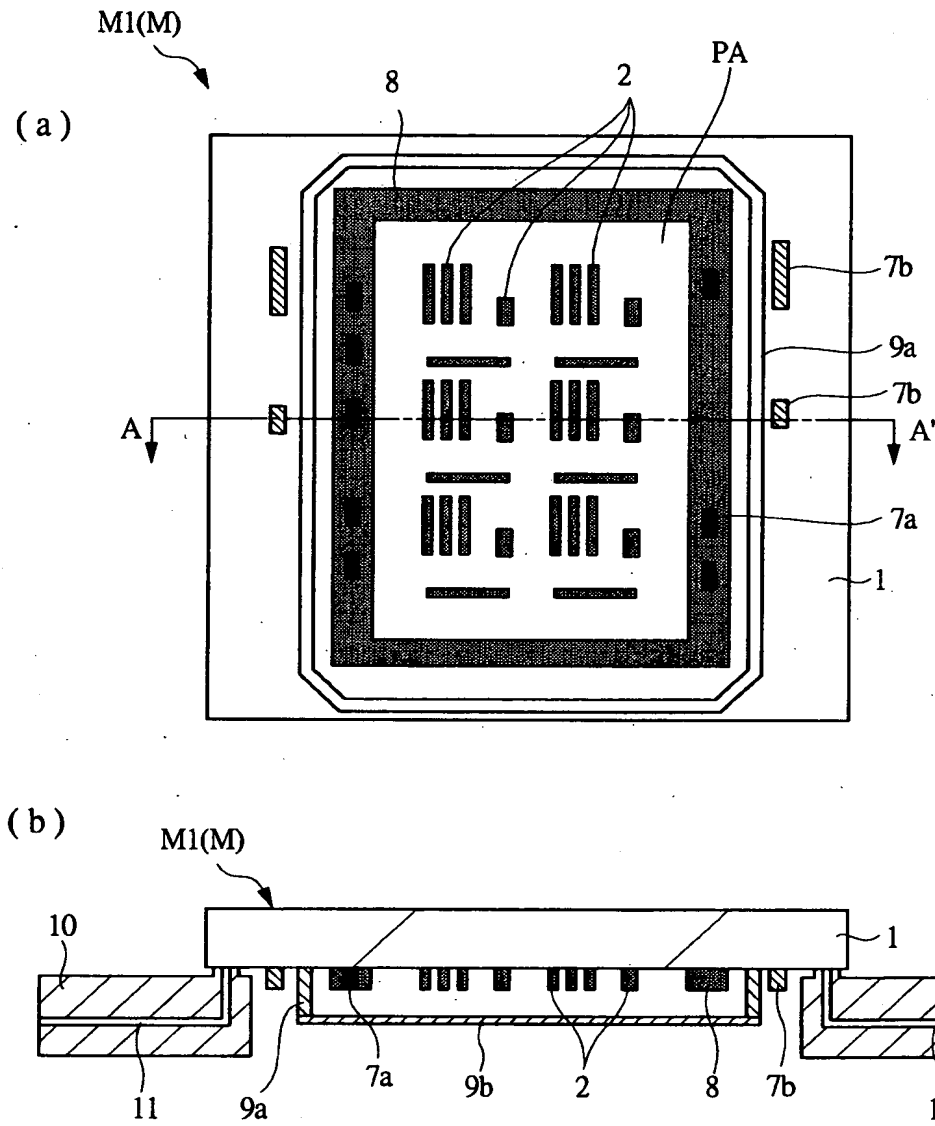
図 1



- M: フォトマスク
 1: 石英基板(ガラス基板, マスク基体, マスク基板)
 2: 遮光体パターン
 3: 露光光
 5: 半導体ウエハ

【図 2】

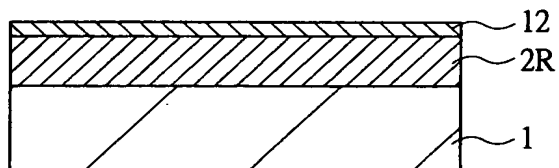
図 2



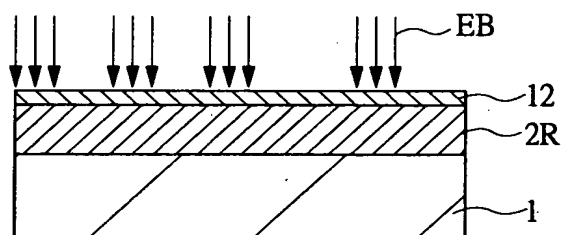
【図 3】

図 3

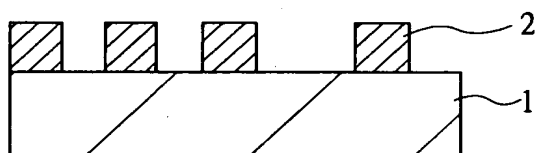
(a)



(b)

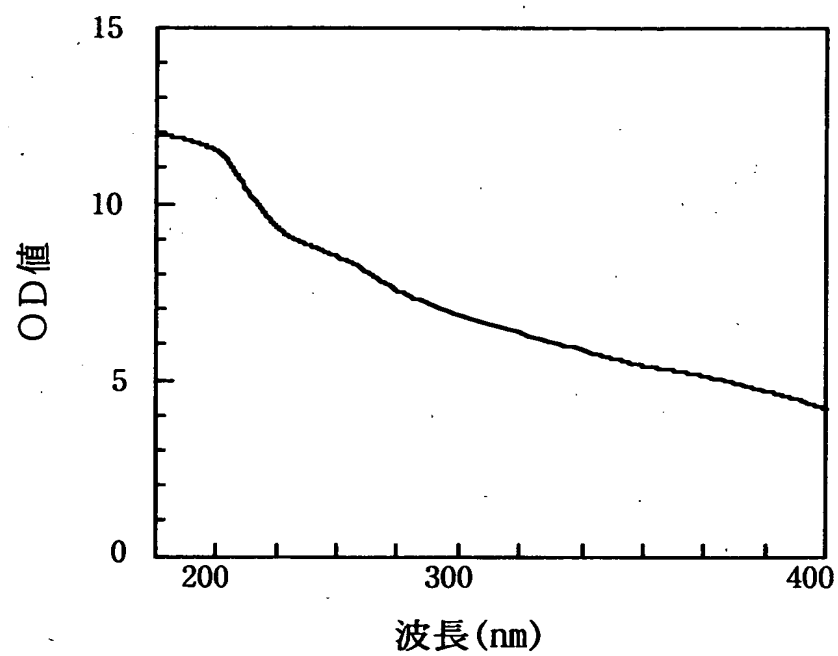


(c)



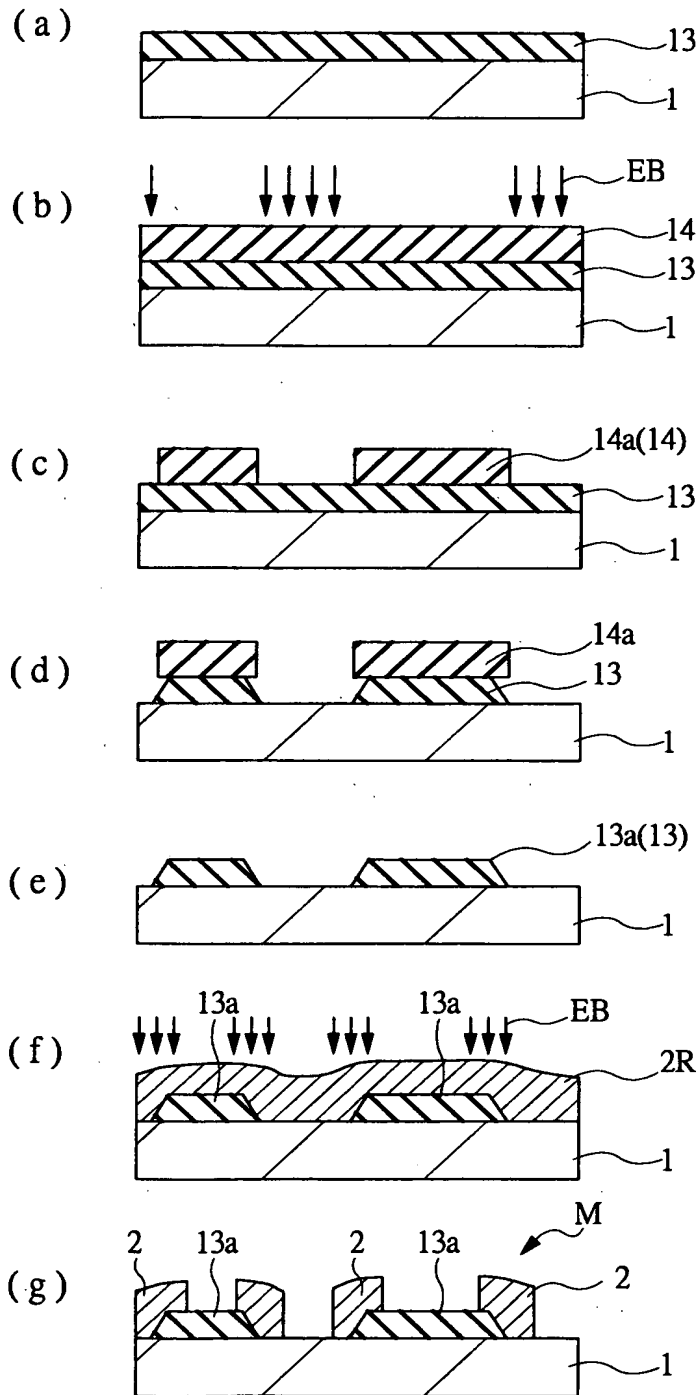
【図 4】

図 4



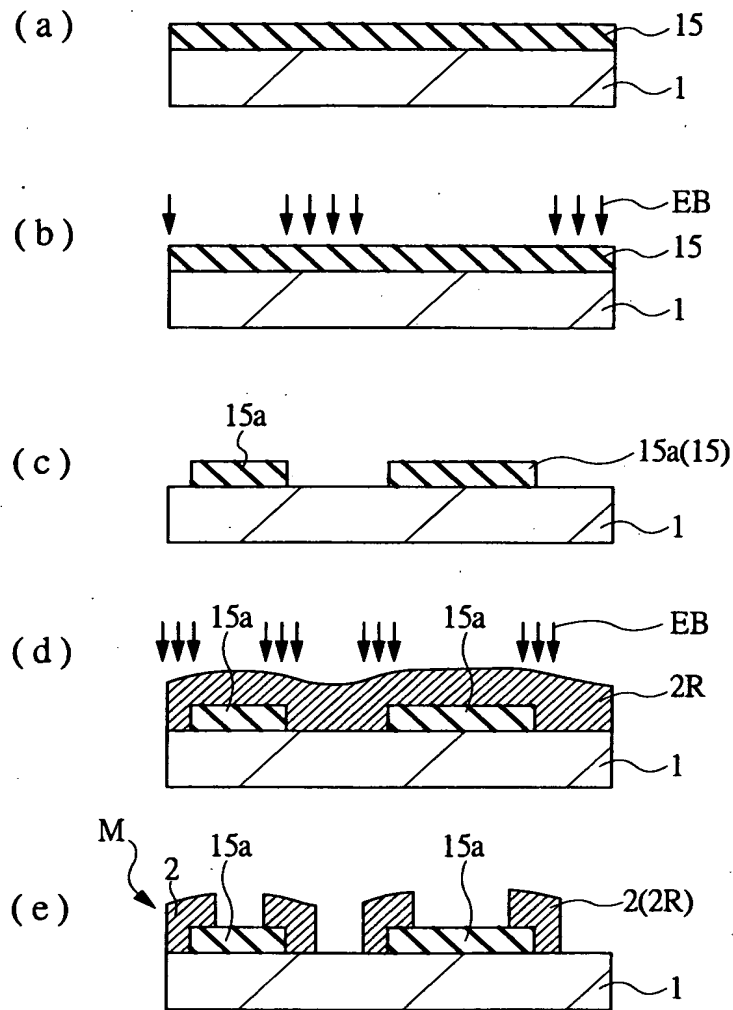
【図 5】

図 5



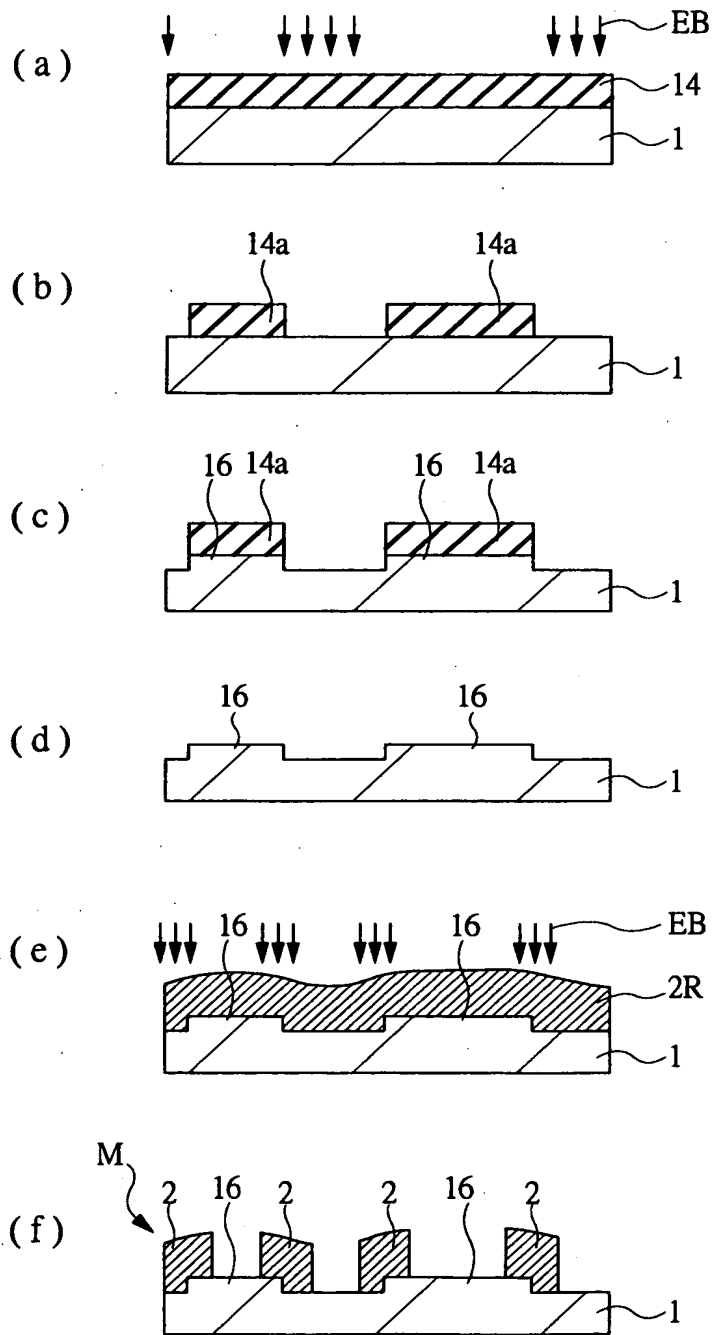
【図 6】

図 6



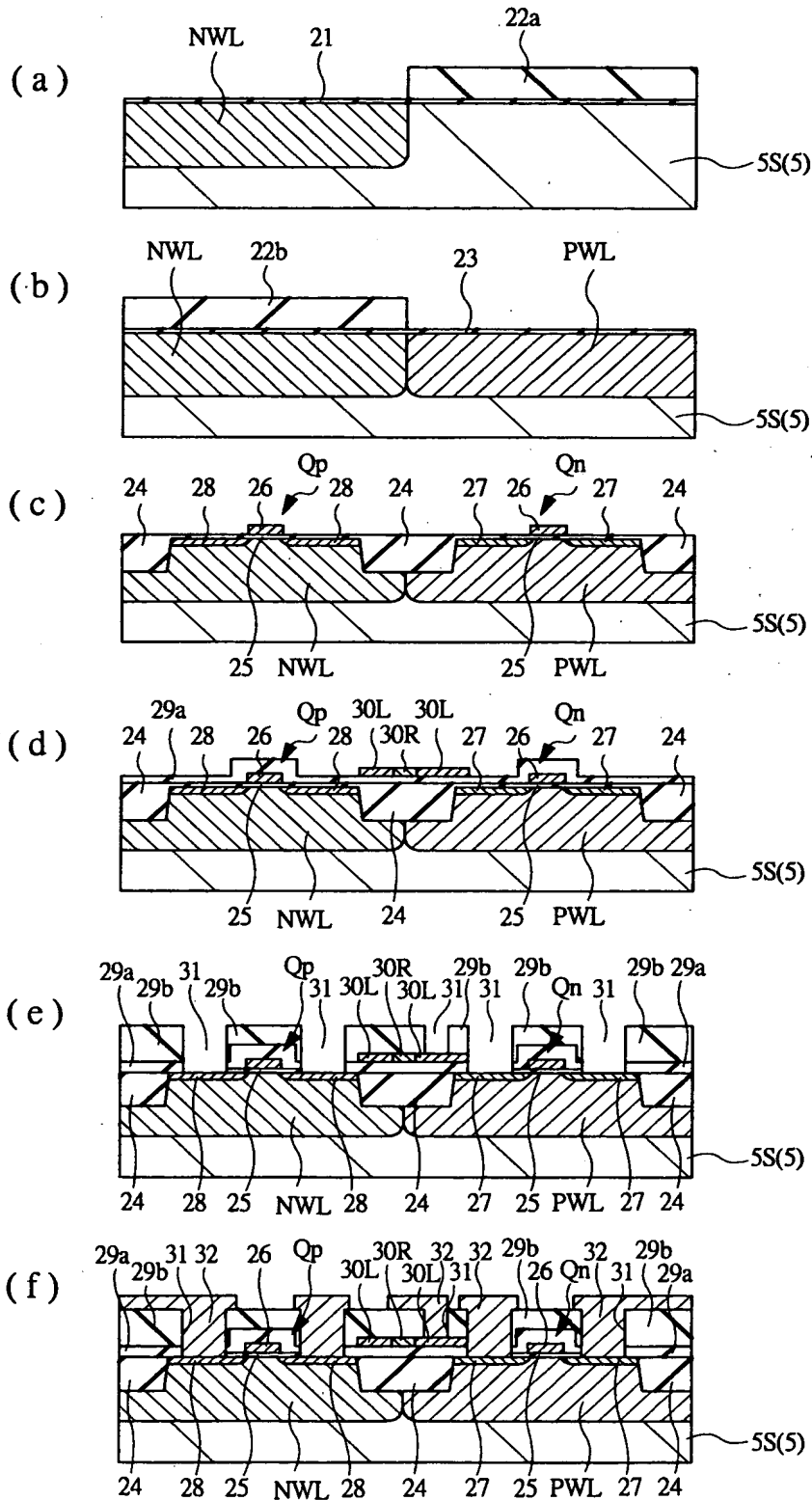
【図 7】

図 7



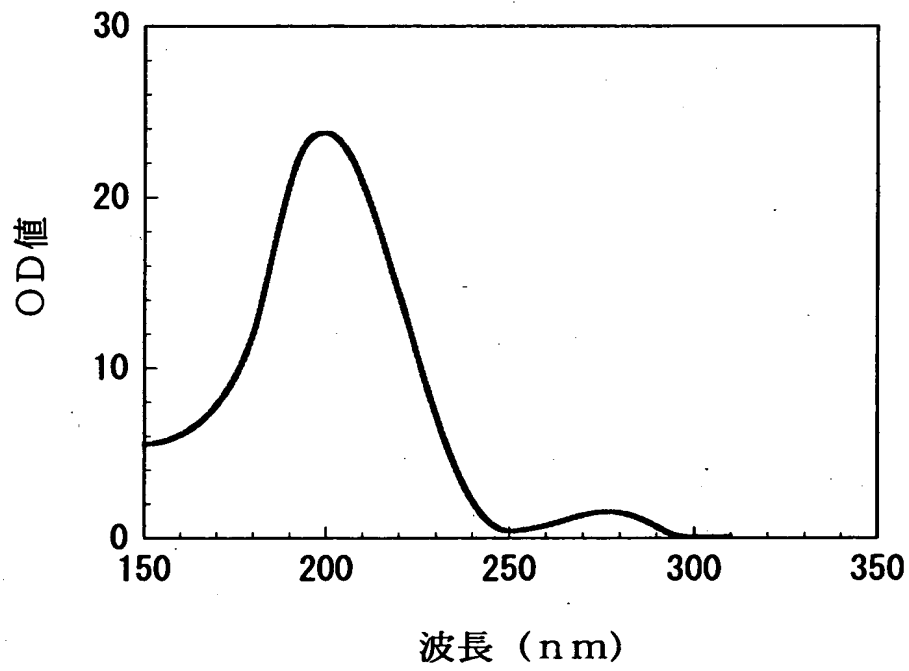
【図 8】

図 8



【図 9】

図 9



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少量多品種の半導体装置を短時間に開発し、かつ低コストで製造するのに最適なフォトマスクを実現する。

【解決手段】 フォトマスクMの遮光体パターン2を、例えばフォトレジスト膜等のような有機膜にカーボン等のような微粒子状物質を含有させて構成した。このフォトマスクMを用いた縮小投影露光処理によって半導体ウエハ5上のフォトレジスト6にパターンを転写する。この露光処理の際には、露光光3として、例えばi線、KrFエキシマレーザおよびArFエキシマレーザ光等、幅の広い波長の範囲で露光光を選択することができる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
氏 名	株式会社日立製作所

9/5/03
#54translation

VERIFICATION OF TRANSLATION

Patent Application Number

10/026,973

I, Kaoru HOSHI

of c/o TSUTSUI & ASSOCIATES of
 3F, Azeria Bldg.,
 1-1, Nishi-Shinjuku 8-chome,
 Shinjuku-ku, Tokyo,
 Japan

am a translator of the documents attached, and state that the following is
a true translation to the best of my knowledge and belief of Japanese
Patent Application Number 2000-401154

DATED this 20th day of August, 2003

Signature of the Translator

Kaoru Hoshi

Translation of priority document of Japanese Patent Appl.

2000-401154

[Document]	Patent Application
[Docket Number]	H00022611
[Date of Application]	December 28, 2000
[Destination]	Commissioner, Patent Office
[I.P.C.]	H01L 21/30
[Inventor]	
[Residence or Post Office Address]	
	c/o Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd. of 280, Higashikoigakubo 1-chome, Kokubunji-shi, Tokyo
[Name]	HATTORI, Takashi
[Inventor]	
[Residence or Post Office Address]	
	c/o Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd. of 280, Higashikoigakubo 1-chome, Kokubunji-shi, Tokyo
[Name]	GOTOH, Yasuko
[Inventor]	
[Residence or Post Office Address]	
	c/o Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd. of 280, Higashikoigakubo 1-chome, Kokubunji-shi, Tokyo
[Name]	SATOH, Hidetoshi
[Inventor]	
[Residence or Post Office Address]	
	c/o Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd. of 280, Higashikoigakubo 1-chome, Kokubunji-shi, Tokyo
[Name]	TANAKA, Toshihiko
[Inventor]	

[Residence or Post Office Address]

c/o Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd. of
280, Higashikoigakubo 1-chome, Kokubunji-shi, Tokyo

[Name] SHIRAISHI, Hiroshi

[Applicant]

[Identification Number] 000005108

[Name] HITACHI, LTD.

[Agent]

[Identification Number] 100080001

[Patent Attorney]

[Name] TSUTSUI, Yamato

[Telephone Number] 03-3366-0787

[Official Fee]

[Account Number] 006909

[Amount] ¥21,000

[List of Submitted Articles]

[Article] Specification 1

[Article] Drawings 1set

[Article] Abstract 1

[Requirement for Proof] Yes

[Document] Specification

[Title of the Invention] A PHOTOMASK, THE MANUFACTURING METHOD, A PATTERNING METHOD, AND A SEMICONDUCTOR DEVICE MANUFACTURING METHOD

[Scope of Patent Claims]

[Claim 1] A photomask having, on a glass plate, a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder.

[Claim 2] The photomask according to claim 1,

wherein said glass plate has a structure of a phase shifter for partially inverting the phase of exposure light and has, on said phase shifter, the shade pattern containing at least said nanoparticles and the binder.

[Claim 3] The photomask according to claim 1 or 2,

wherein said shade pattern includes a plurality of nanoparticles having different diameters.

[Claim 4] The photomask according to any of claims 1 to 3,

wherein the refractive index of said nanoparticles to exposure light is different from that of said binder.

[Claim 5] The photomask according to any of claims 1 to 4,

wherein said nanoparticles are inorganic matter.

[Claim 6] The photomask according to any of claims 1 to 5,

wherein said nanoparticles are carbon.

[Claim 7] The photomask according to any of claims 1 to 6,

wherein the transmittance of said shade pattern is 16% or less at when exposure wavelength is 100 nm or more and 500 nm or less.

[Claim 8] The photomask according to any of claims 1 to 6,

wherein the transmittance of said shade pattern is 16% or less when an exposure wavelength is 100 nm or more and 700 nm or less.

[Claim 9] The photomask according to any of claims 1 to 6,

wherein the transmittance of said shade pattern is 1% or less when an exposure wavelength is 100 nm or more and 500 nm or less.

[Claim 10] The photomask according to any of claims 1 to 6,

wherein the transmittance of said shade pattern is 1% or less when an exposure wavelength is 100 nm or more and 700 nm or less.

[Claim 11] The photomask according to any of claims 1 to 10,

wherein each diameter of said nanoparticles is 200 nm or less.

[Claim 12] The photomask according to any of claims 1 to 11,

wherein the content of said nanoparticles in said shade pattern is 10 % or more and 99% or less.

[Claim 13] The photomask according to any of claims 2 to

12,

wherein said phase shifter is applying-forming glass.

[Claim 14] The photomask according to any of claims 2 to 12,

wherein said phase shifter has such a structure that said glass plate is dented.

[Claim 15] A manufacturing method of a photomask, comprising the steps of:

forming, on a glass plate, a film including at least nanoparticles and a binder;

exposing said film; and

developing said film to form a shade pattern.

[Claim 16] A manufacturing method of a photomask having such a structure of a phase shifter for partially inverting the phase of exposure light, and having a shade for preventing transmission of said exposure light, on a transparent mask basic substance,

the semiconductor method comprising the steps of:

forming photo-reactive glass on said mask basic substance;

forming a phase shifter by exposing and developing said photo-reactive glass;

forming, on said phase shifter, a film including at least nanoparticles and a binder; and

forming a shade pattern by exposing and developing the film including at least said nanoparticles and said binder.

[Claim 17] A manufacturing method of a photomask having

a structure of a phase shifter for partially inverting the phase of exposure light and having a shade for preventing transmission of said exposure light, on a transparent mask basic substance,

the manufacturing method comprising the steps of:

forming an coated-glass film on said mask basic substance;

applying a resist onto said coated-glass film;

exposing and developing said resist to form a resist pattern;

etching said coated-glass film by using said resist pattern as a mask;

removing said resist pattern to form a phase-shifter pattern;

forming, on said phase-shifter pattern, a film including at least nanoparticles and a binder;

exposing and developing a film including at least said nanoparticles and said binder to form a shade pattern.

[Claim 18] A manufacturing method of a photomask having a structure of a phase shifter for partially inverting the phase of exposure light and having a shade for preventing transmission of said exposure light, on a transparent mask basic substance,

the manufacturing method comprising the steps of:

applying a resist onto said mask basic substance;

exposing and developing a desired shifter pattern on said resist to form a resist pattern;

treating the mask basic substance by using said resist pattern as a mask;

removing said resist pattern to form a phase-shifter pattern;

forming, on said phase-shifter pattern, a film including at least nanoparticles and a binder; and

exposing and developing the film including at least said nanoparticles and said binder to form a shade pattern.

[Claim 19] The photomask manufacturing method according to any of claims 16 to 18,

wherein an alignment mark for performing exposure and alignment is in advance formed on said mask basic substance by a metallic film, and

wherein the position of said alignment mark is referred to perform both exposure for forming a shifter pattern and exposure for forming a shade pattern formed by a film including at least nanoparticles and a binder.

[Claim 20] The photomask manufacturing method according to any of claims 15 to 19,

wherein said nanoparticles are inorganic matter.

[Claim 21] The photomask manufacturing method according to any of claims 15 to 20,

wherein said nanoparticles are carbon.

[Claim 22] The photomask manufacturing method according to any of claims 15 to 21,

wherein the transmittance of said shade pattern is 16% or less when an exposure wavelength is 100 nm or more and

500 nm or less.

[Claim 23] The photomask manufacturing method according to any of claims 15 to 21,

wherein the transmittance of said shade pattern is 16% or less when an exposure wavelength is 100 nm or more and 700 nm or less.

[Claim 24] The photomask manufacturing method according to any of claims 15 to 21,

wherein the transmittance of said shade pattern is 1% or less when an exposure wavelength is 100 nm or more and 500 nm or less.

[Claim 25] The photomask manufacturing method according to any of claims 15 to 21,

wherein the transmittance of said shade pattern is 1% or less when an exposure wavelength is 100 nm or more and 700 nm or less.

[Claim 26] The photomask manufacturing method according to any of claims 15 to 25,

wherein the step of exposing the film including at least said nanoparticles and said binder is a step of performing writing of an electron beam.

[Claim 27] The photomask manufacturing method according to any of claims 15 to 26,

further comprising a step of performing an anti-charge-up treatment to perform the exposure for forming a shade pattern formed by a film including at least a shifter pattern, nanoparticles, and a binder.

[Claim 28] The photomask manufacturing method according to any of claims 15 to 27,

further comprising a step of forming the shade pattern containing at least said nanoparticles and said binder and thereafter supplying energy to said shade pattern.

[Claim 29] A patterning method comprising the steps of:
forming, on a substrate to be treated, a film made of a photo-reactive composition;

exposing the film made of said photo-reactive composition through the photomask which is described in any of claims 1 to 14 and in which a predetermined pattern is formed; and

forming a pattern of a photo-reactive composition on said substrate to be treated, by developing the film made of said photo-reactive composition.

[Claim 30] The patterning method according to claim 29, wherein the exposure light has a wavelength of 100 nm or more and 700 nm less.

[Claim 31] The patterning method according to claim 29 or 30,

wherein a water alkali developer is used for said development.

[Claim 32] A semiconductor device manufacturing method comprising the steps of:

forming a resist pattern on a semiconductor substrate by the patterning method described in claim 29, 30, or 31; and

performing one of etching said semiconductor substrate and implanting ions in accordance with said resist pattern.

[Claim 33] A photomask manufacturing method comprising the steps of:

forming, on a mask basic substance, a film including at least nanoparticles and a binder;

exposing said film;

developing said film to form a shade pattern; and

supplying energy to said mask basic substance to reduce an amount of a binder, and thereby forming such a configuration that the amount of said nanoparticles becomes relatively more than that of said binder in said shade pattern.

[Claim 34] A photomask manufacturing method comprising the steps of:

forming, on a mask basic substance, a film including at least nanoparticles and a binder;

exposing said film;

developing said film to form a shade pattern; and

supplying energy to said mask basic substance to removing the binder, and thereby constituting said shade pattern by said nanoparticles.

[Detailed Explanation of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a photomask, a manufacturing method thereof, a patterning method, and a

semiconductor device manufacturing method, and particularly a technique effectively applied to the photolithography using ultraviolet radiation, far ultraviolet radiation, vacuum ultraviolet radiation, or the like as a light source.

[0002]

[Prior Art]

To manufacture a semiconductor integrated circuit device (LSI: Large Scale Integrated circuit), a lithography technique is used as a method for forming a micropattern on a semiconductor wafer. In the case of the lithography technique, the so-called optical projective exposure method is mainly used which repeatedly transfers a pattern formed on a photomask onto, a semiconductor wafer through a reduction projection optics. A basic configuration of an exposure system is disclosed in Japanese Patent Laid-Open No. 2000-91192.

[0003]

A resolution R on a semiconductor wafer in the projective exposure method is generally shown by $R=k \times \lambda / NA$, where k denotes a constant depending on a resist material or a process, λ denotes a wavelength of illumination light, NA denotes a numerical aperture of a projective exposure lens. As seen by the above relational equation, a projective exposure technique using a light source with a shorter wavelength is required as a pattern is further fined. At present, an LSI is manufactured by a projective exposure system using g-line ($\lambda=438\text{nm}$) or i-line (λ

=365nm) of a mercury lamp, or a KrF excimer laser beam (λ =248nm) as a light source. For the purpose of achieving a finer pattern, it is studied to use an ArF excimer laser beam (λ =193nm) or F₂ excimer laser beam (λ =157nm) having a shorter wavelength.

[0004]

A normal photomask has a structure in which a thin film made of chromium or the like is formed as a shading film on a quartz glass transparent for exposure light. This photomask is manufactured by applying a resist onto a substrate in which a chromium film is attached to a quartz plate, exposing it in the form of a desired pattern prepared in advance, further developing it to form a resist pattern, and etching the chromium by using the resist pattern. In the case of this normal photomask, because steps of etching a chromium film and of peeling off the resist are required, it takes a lot of time to manufacture the photomask and the cost thereof increases.

[0005]

Meanwhile, for example, Japanese Patent Laid-Open No. 5-289307 discloses a photomask using not chromium but a photoresist as a shading film. This is a mask using the fact that a photoresist has a shading characteristic relative to short wavelength rays such as ArF rays or the like. Because this technique makes it possible to fabricate a photomask without including a step of etching chromium, an effect of reducing the mask cost can be

expected. Moreover, because including no step of etching chromium, this technique has an advantage in that a pattern dimension accuracy can be ensured.

[0006]

[Problems to be solved by the Invention]

However, the present inventors have found the following problems in a photomask technique (hereafter referred to as a resist shade mask technique) using a photoresist as the above shading film.

[0007]

That is, as shown in FIG. 9, a normal resist material has such a problem that it is impossible to obtain a sufficient shading characteristic against rays having a wavelength larger than 230 nm and therefore to completely function as a shading material. That is, the above resist shade mask technique has such a problem that it is impossible to be applied to KrF excimer laser exposure having a wavelength of 248 nm or i-line exposure having a wavelength of 365 nm. FIG. 9 shows OD values in the case of a resist using phenolic resin as a base resin, where the OD values mean values represented by $-\log_{10}(I_{out}/I_{in})$ when it is assumed that incident light is I_{in} and transmitted light is I_{out} . Moreover, a transmittance $T\%$ is represented by $100 \times I_{out}/I_{in}$, $OD = -\log(T/100)$. As an OD value increases, the transmittance of light decreases. A resist containing a normal benzene ring has a small OD value in the case of the light having a wavelength larger than 230

nm, similarly to FIG. 9. That is, a sufficient shading characteristic cannot be obtained from the resist because the resist has a high transmittance.

[0008]

As a finer pattern is achieved, such problems have become more remarkably that the working accuracy of a mask pattern becomes severer and the photomask manufacturing cost is increased due to increase of amounts of pattern data. In general, to manufacture one kind of semiconductor integrated circuit device, increase in the photomask manufacturing cost comes to a very large problem because about 20 to 40 photomasks are used, for example.

[0009]

Under the above situation, however, it is necessary to further fine a circuit pattern at present in order to improve a semiconductor device in integration degree and in operation speed, and thereby technical development is progressed so as to shorten the wavelength of exposure light. However, if the wavelength of exposure light is shortened, then a material of the lens is a rare and expensive material such as CaF_2 , and illumination damage of an optical member increases, and thereby component life is shortened. Therefore, short-wavelength exposure light becomes expensive.

[0010]

Moreover, because a KrF excimer laser beam or an i-line is normally used to manufacture a volume zone for a

semiconductor device and the like, an adaptive wavelength in the above resist shade mask technique comes to an important problem. According to a study made by the present inventors, it has been found that when the above resist shade mask technique is used without a sufficient consideration, use of the ArF excimer laser exposure is required everywhere, and even if a photomask becomes inexpensive, the total manufacturing cost rather increases. Therefore, to reduce the cost, it is preferable to apply short wavelength exposure only to steps having such merits that performing fineness exceeds rise in cost and to apply the exposure at a comparatively low cost, to other steps.

[0011]

Moreover, in the period of system LSIs, the requirement for developing and manufacturing small quantity of various types of LSIs in a short period has been raised. To manufacture LSIs as described above, 20 to 40 photomasks are used. Therefore, a photomask-manufacturing TAT (Turn Around Time) is the motive power of the competition power for developing LSIs, Particularly in the case of a system LSI, because the debugging rate of a wiring layer is high, supplying the photomask of this layer in a short time at a low cost is useful for short-term development of and cost reduction in LSIs.

[0012]

Moreover, in the case of using a resist as a shade band similarly to the above resist shade mask technique, an

ArF excimer laser beam having a comparatively high energy is absorbed by an organic resist material. The absorbed light energy excites organic molecules. Some of the light energy is emitted to the outside as fluorescence and phosphorescence and most of the light energy is emitted to the outside as heat energy. At this time, however, some of the energy may cut a chemical bond between organic molecules or cause reactions with other molecules. As a result, there arise such problems that a resist material serving a shade band deteriorates in accordance with illumination of an ArF excimer laser beam, and finally loses the function of a shade band.

[0013]

An object of the present invention is to solve the above problems and to provide a technique capable of developing a small quantity of and various kinds of semiconductor devices in a short time and realizing a photomask most suitable to manufacture the devices at a low cost.

[0014]

An object of the present invention is to provide a technique capable of realizing a photomask having a sufficient shading characteristic even against exposure light having a long wavelength.

[0015]

An object of the present invention is to provide a technique capable of shortening time required for

manufacturing a photomask.

[0016]

An object of the present invention is to provide a technique capable of reducing the development period or manufacturing time of a semiconductor device.

[0017]

An object of the present invention is to provide a technique capable of improving a light-resistant characteristic of a photomask.

[0018]

An object of the present invention is to provide a technique capable of reducing the manufacturing cost of a photomask.

[0019]

Further, an object of the present invention is to provide a technique capable of reducing the manufacturing cost of a semiconductor device.

[0020]

The above and other objects and novel features of the present invention will become more apparent from the description of the present specification and the accompanying drawings.

[0021]

[Means for solving the Problems]

Of the inventions disclosed in the present application, typical ones will be briefly described as follows.

[0022]

That is, a photomask according to the present invention has, on a glass plate, a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder.

[0023]

It is proper to use quartz as a glass plate (mask substrate or mask plate) used for a photomask according to the present invention. However, other glass plate or crystal plate may be used if having a higher transmittance than the light used for transferring a pattern through the photomask. Materials of other glass plate or crystal plate include CaF_2 and SiO_2 , for example.

[0024]

Moreover, the above nanoparticles have each diameter of several μm order or less, and preferably of 1/10 the minimum working dimension, and, in this case, of 200 nm or less, and are ones that can scatter light, that is, means ones that can irregularly reflect light. Therefore, a flat metallic sheet made of chromium or the like having a smooth or rough face is not included. Moreover, nanoparticles each have, for example, light refractive index different from a binder. The photomask of the present invention functions as a photomask for preventing transmission of light because nanoparticles contained in the shade pattern scatter light. Fine particles of inorganic matter are used as nanoparticles contained in the shade pattern according to the present invention. Specifically, it is also possible to use fine particles of carbon such as carbon

black, graphite or C₆₀, or fine particles of metal oxide such as titanium oxide, aluminum oxide, zinc oxide or the like, or fine particles of a metal such as aluminum, gold, silver, copper or the like. The above particle diameter of 200 nm is the maximum value. That is, diameters of nanoparticles contained in a pattern are distributed over the maximum value.

[0025]

Moreover, the above binder is used to connect the above nanoparticles to each other to form a film, and a polymeric materials or organic compounds are generally used as the binder. When the photomask according to the present invention is formed, the shade pattern is formed by active radiation. Therefore, the binder utilized in the present invention is one that has any photosensitivity to radiation, namely, that is desirably made of a resist material.

[0026]

Furthermore, the form of the photomask according to the present invention can be applied to all transmission types of photomasks such as a binary mask, half-tone phase-shift mask, Levenson phase-shift mask and the like which are used a photolithography step. The photomask of the present invention can be used together with such a photomask structure as to use a metallic film such as a chromium film or the like as a shade band in one photomask. That is, it is also possible to use a structure having both a shade pattern formed by a metallic film and the above

shade pattern of the present invention in the integrated-circuit-pattern area of one photomask. Thereby, only a predetermined portion on a photomask can be freely changed to a certain extent in a short time. That is, in the case of changing a portion of the photomask, only the portion to be changed can be changed, instead of reforming the entire of the photomask from the beginning. Therefore, it is possible to easily reproduce or change the photomask in a short time.

[0027]

In this case where a Levenson phase-shift mask is used, it is preferable that the mask has such a structure as to be called a phase shifter in which a glass plate partially inverts the phase of exposure light (for example, changing the phase by almost 180°). The phase shifter is formed by any one of a denting method of making concavity in a portion of a glass plate that is a photomask plate and thinning film thickness of the portion to invert the phase of exposure light (for example, changing the phase by almost 180°), a method of forming a transparent film having such film thickness as to be capable of inverting a phase (for example, changing the phase by almost 180°) on the glass plate of a photomask, and a method obtained by mixing the above two methods. It is preferable that a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder is formed on this phase shifter.

[0028]

According to a technique studied by the present inventors, the technique is one that an organic material used as a resist material is formed on a glass plate of a photomask as a shade band, and that transmission of the light illuminated on the glass plate is prevented due to absorption of organic molecules at the shade band. This absorption is a specific absorption depending on the chemical structure of a material, and the wavelength of the absorption has a distribution to a certain extent, but is a specific wavelength. In this case, the light energy absorbed by the organic molecules excites the organic molecules. Then, some of the energy changes to heat or fluorescence or phosphorescence from an excited state and is discharged to the outside. However, remaining energy excites the organic molecules and cuts chemical bonds between the organic molecules or reacts with other chemical bonds. Therefore, as light is illuminated, the resist material serving as a shade band deteriorates, and finally loses the function as a shade.

[0029]

In contrast, in the case of a photomask according to the present invention, nanoparticles contained in a shade pattern scatter the light energy illuminated on the photomask. Some of the light energy is absorbed. However, since scattering is a main function, a small amount of the energy is stored in a pattern portion and thereby deterioration is difficult to cause. Therefore, the life

time of the photomask lengthens. Moreover, because the main function of nanoparticles is not absorption, the wavelength to be shaded is not restricted to a specific wavelength. That is, it is possible to obtain such a superior feature that a sufficient shading characteristic which cannot be obtained from the above resist shade mask can be obtained even when not only an ArF excimer laser beam (with wavelength of 193 nm) and an F₂ excimer laser beam (with wavelength of 157 nm) but also large-wavelength beams such as a g-line (with wavelength of 436 nm), an i-line (with wavelength of 365 nm), and a KrF excimer laser beam (with wavelength of 248 nm) are used as exposure light. That is, as seen from different operation described above, the present invention is a technique completely different from a photomask using a resist film as a shade band, in operation, configuration, and effects.

[0030]

Moreover, by using, as the above nanoparticles, any one of inorganic matter, metal, and metal oxide that are more stable than organic matter in light energy and heat energy, there are such superior advantages that a chemical change is difficult to make relative to exposure light or the like, and that deterioration is difficult to make in the case of being used as the photomask. As the above inorganic matter, there is, for example, carbon, graphite, C₆₀ or the like. Moreover, as the above metal, there are, for example, gold (Au), silver (Ag), copper (Cu), aluminum

(Al) or the like. Furthermore, as the above metal oxide, there are, for example, titanium oxide, aluminum oxide, zinc oxide or the like. Besides, pigment or dye may be used as the nanoparticles.

[0031]

It is preferable to use fine particles of carbon such as graphite or C₆₀ as the above nanoparticles. A shade pattern containing fine particles of carbon such as graphite or C₆₀ can be removed through ashing. Therefore, there is such a superior advantage that a quartz or glass plate can be reproduced from a photomask having been once formed, by ashing.

[0032]

Moreover, in the case of selecting the above metal or metal oxide as nanoparticles, simplicity of a process can be achieved. Moreover, there is such a superior advantage that it is possible to improve the dimension accuracy of the shade pattern.

[0033]

Furthermore, in the case of using conductive inorganic matter, metal, or metal oxide as nanoparticles, it is possible to provide conductivity for a shade pattern. In this case, because the charge-up thereof can be reduced or prevented at the time of performing the electron-beam writing for patterning the shade pattern, it is possible to improve the pattern writing accuracy. Therefore, because the pattern dimension accuracy of a semiconductor device

can be improved, it is possible to further improve the performance of the semiconductor device, and achieve development of the fineness and the integration degree of the device.

[0034]

The shade pattern of the photomask according to the present invention may include dye molecules which absorb the light in addition to nanoparticles as components for transmitting no light. In this case, it is possible to reduce the quantity of nanoparticles to be contained, and thereby to obtain a high resolution. However, in the case where contribution of dye is large or only dye is simply contained as a material for shading light, light energy is absorbed by dye molecules and may cause both excitation of the molecules and any chemical reaction, and thereby absorbance may change. However, in the present invention, because the above nanoparticles are used together with others, such drawbacks can be difficult to cause or are not caused. That is, the present invention is greatly different, in configuration, from a photomask having a pattern with a shading characteristic obtained by merely making a resist film contains light dye, and can improve better light-resistant characteristic than the case of adding only the dye. Therefore, it is possible to improve the service life of the photomask.

[0035]

It is preferable that the transmittance of the shade

pattern portion of the present invention is 16% or less when a wavelength is 100 nm or more and 500 nm or less. In the case where a half-tone phase-shift mask is used as a photomask, it is preferable that the transmittance of the above shade pattern has a range of 2% to 16%, particularly preferable that the transmittance has a range from 4% to 9%. Moreover, in the case where a binary mask is used as a photomask, it is preferable that the transmittance of the above shade pattern portion is 1% or less, and more preferable that the transmittance is 0.5% or less, and particularly the most preferable that the transmittance is 0.1% or less. Furthermore, even in the case of a Levenson phase shift mask, it is preferable that the transmittance of the above shade pattern is 1% or less when a wavelength is 100 nm or more and 500 nm or less, and more preferable that the transmittance is 0.5% or less, and particularly the most preferable that the transmittance is 0.1% or less.

[0036]

As previously described, to realize a low cost, it is preferable that a light source used for lithography has a longer wavelength. Therefore, it is preferable that the transmittance of the above shade pattern is 16% or less when a wavelength is 100 nm or more and 700 nm or less. Also in this case, if a half-tone phase shift mask is used as a photomask, then it is preferable that the transmittance of the shade pattern has a range from 2% to 16%, and particularly more preferable that the

transmittance has a range from 4% to 9%. Moreover, in the case where a binary mask is used as a photomask, it is preferable that the transmittance of the shade pattern is 1% or less, and more preferable that the transmittance is 0.5% or less, and particularly the most preferable that the transmittance is 0.1% or less. Furthermore, even in the case of a Levenson phase-shift mask, it is preferable that the transmittance of the shade pattern is 1% or less when a wavelength is 100 nm or more and 700 nm or less, and more preferable that the transmittance is 0.5% or less, and particularly the most preferable that the transmittance is 0.1% or less. The above transmittances can be freely changed to a certain extent by changing the bending ratio between nanoparticles and a binder to be contained in the shade pattern. Moreover, they can be freely changed to a certain extent by changing the film thickness of the shade pattern. Furthermore, needless to say, they can be freely changed to a certain extent by changing both the blending ratio and the thickness.

[0037]

In the case of shading light by using nanoparticles as previously described, shading the light is performed not by absorbing the light by a material thereof but mainly by scattering the light, and so the wavelength of the light to be shaded is not restricted to a specific wavelength. Therefore, at the time of forming a pattern through the exposure using a photomask of the present invention, it is

possible to select a light source or an exposure system suitable for dimensions of a pattern to be transferred or for a manufacturing process thereof or the like, without restricting a usable light source or exposure system or the like which depends on a photomask. Therefore, it is possible to achieve improvement of both the pattern-dimension accuracy and reliability of a semiconductor device.

[0038]

Moreover, there is the case of using visible light such as a helium-neon laser beam having a wavelength of 633 nm, for positional detection of a photomask. Even in such case, there is such an advantage that it is possible to easily detect the shade pattern having a transmittance of 16% or less when a wavelength is 100 nm or more and 700 nm or less.

[0039]

Furthermore, each particle diameter of nanoparticles according to the present invention is made smaller than the minimum working dimension of the shade pattern, and preferably made to be 1/10 the minimum working dimension or smaller. Specifically, it is preferable to use a nanoparticle, for example, having a particle diameter of 200 nm or less, and more preferable to use a nanoparticle having a particle diameter of 100 nm or less. It is the most preferable to use a nanoparticle having a particle diameter of 50 nm or less. It is possible to use a

nanoparticle having a particle diameter exceeding 200 nm. However, when each particle diameter is too large, a sufficient accuracy of the photomask is difficult to obtain because roughness of the sidewall of a pattern formed as the photomask increases. Moreover, when the particle diameter is too large, the nanoparticles contained in the shade pattern cannot scatter the light properly (uniformly). Each particle diameter of the nanoparticles contained in the shade pattern does not easily uniform, and so the nanoparticles having various particle diameters are contained. The particle diameter of 200 nm shown above is the maximum value and a distribution of particle diameters appears over the maximum value. Respective particle diameters of nanoparticles contained in the shade pattern may be equal or almost equal to each other. However, by containing both nanoparticles having relatively large particle diameters and those having relatively small particle diameters in the shade pattern, it is possible to distribute respective small nanoparticles between large nanoparticles. That is, it is possible to fill gaps between the large nanoparticles, with the small nanoparticles. Thereby, it is possible to change the transmittance of the above exposure light. Moreover, it is possible to reduce the transmittance of the exposure light in comparison with the case of constituting a shade pattern by only large nanoparticles. A particle diameter in this case means one measured as a nanoparticle or a group of

nanoparticles at the time of measuring nanoparticles. Therefore, there are a case of the particle diameter of one nanoparticle and also a case of the diameter of an aggregate constituting a plurality of nanoparticles.

[0040]

Furthermore, according to the present invention, it is preferable that the content of nanoparticles in a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder is, for example, 10% or more and 99% or less out of the solid content of the shade pattern. To form the shade pattern, a binder occupies a certain amount because nanoparticles and a binder are normally combined with each other. However, by providing heat energy similarly to a sintering treatment after formation of a pattern, it is possible to reduce the binder part therein and increase the content of nanoparticles therein. Moreover, a shade pattern may be formed only by nanoparticles, with the binder part being almost zero or nothing.

[0041]

Furthermore, it is possible to provide a protective film (a protective means) generally referred to as a pellicle, to the photomask of the present invention after formation of the photomask.

[0042]

Furthermore, in the case where the photomask of the present invention is a Levenson phase-shift mask having a phase shifter, the phase shifter can be obtained by forming

an coated-glass SOG (Spin On Glass) film at a predetermined position located on a glass plate so as to have a predetermined film thickness. Moreover, the phase shifter may be obtained by making concavity in a glass plate at a predetermined position up to a predetermined depth.

[0043]

Furthermore, in both a photomask and a manufacturing method of the photomask according to the present invention, by simple steps of forming, exposing and developing a film containing at least nanoparticles and a binder, the photomask can be manufactured at a low cost in a short time. Moreover, because a sputtering step of using a vacuum system at the time of widely attaching a metallic film such as a chromium film or a step of etching the metallic film is not used, a yield for manufacturing the photomask is improved. Furthermore, by using nanoparticles made of the above carbon, carbon black, C₆₀ or the like, even after use of the photomask, the used photomask can be completely reproduced into a state of blanks through ashing or solvent treatment, and therefore this is effective in recycling of resources and reduction in the photomask cost.

[0044]

Furthermore, a photomask manufacturing method of the present invention comprises the steps of: forming, on a glass plate, a film containing at least nanoparticles and a binder; exposing the film; and developing the film to form a shade pattern.

[0045]

Furthermore, it is preferable to use quartz for a glass plate used in a photomask manufacturing method of the present invention. However, the glass plate is not restricted to quartz, and can make various modifications, and may be other glass pate or crystal plate as long as transmittance is very high relative to the light used to transfer a pattern through the above photomask.

Furthermore, to enhance the adhesiveness between a glass plate and a resist material, a treatment step of accelerating the bonding between them such as a step of applying a hexa-methyl-disilazane (HMDS) treatment to them may be added.

[0046]

Furthermore, a photomask manufacturing process of the present invention can be applied to all the transmission types of photomasks including a binary mask, a half-tone phase-shift mask, a Levenson phase-shift mask and the like which are used in a photolithography step. Among phase-shift masks, a Levenson phase-shift mask in which both a structure for partially inverting the phase of exposure light (e.g. inverting the phase by about 180°) and a shade band for preventing the exposure light from making transmission are formed on a transparent plate, can be formed by the following three kinds of methods.

[0047]

First, in the case of forming a phase shifter by

photo-reactive glass, the phase shifter is formed by the steps of: forming photo-reactive glass on a mask basic substance; exposing and developing the photo-reactive glass to form a phase shifter with a predetermined film thickness at a predetermined position thereof; forming, on the phase shifter, a film containing at least nanoparticles and a binder; and exposing and developing the film to form a shade pattern.

[0048]

Moreover, in the case of forming a phase shifter by coated glass having no photosensitivity, the phase shifter is formed by the steps of: forming an coated-glass film on a mask basic substance; coating a resist onto the coated-glass film; exposing and developing the resist to form a resist pattern; etching the coated-glass film by using the resist pattern as a mask; removing the resist pattern to form a phase-shifter pattern, forming, on the phase-shifter pattern, a film containing at least nanoparticles and a binder; and exposing and developing the film to form a shade pattern.

[0049]

Furthermore, in the case of making concavity in a transparent glass plate itself to form a phase shifter, the phase shifter is formed by the steps of: coating a resist onto a mask basic substance; exposing and developing a desired shifter pattern on the resist to form a resist pattern; treating the mask basic substance by using the

resist pattern as a mask; removing the resist pattern to form a phase-shifter pattern; forming, on the phase-shifter pattern, a film containing at least nanoparticles and a binder; and exposing and developing the film to form a shade pattern.

[0050]

In the case where a photomask to be formed is a normal binary mask or a half-tone phase-shift mask, the step of treating the above phase shifter is not required.

[0051]

Moreover, in a photomask of the present invention, it is possible to use a chromium film or the like as a shade band, with a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder. In this case, after a shade band made of chromium or the like, except for a predetermined portion of a photomask by a generally known method. A shade pattern containing at least nanoparticles and a binder may be formed only on the predetermined portion by the above method. In the case of the above photomask structure, a shade pattern formed by a metallic film and the above shade pattern containing nanoparticles are arranged on one photomask.

[0052]

Furthermore, a material for forming a shade pattern used for a photomask manufacturing method of the present invention is characterized by containing at least nanoparticles and a binder. In this case, the binder is

used to form a film by connecting the nanoparticles to each other, and polymer or organic compounds are generally used as the binder. In the case of manufacturing of the photomask of the present invention, a shade pattern is formed by actinic irradiation. Therefore, it is preferable that the binder used for the present invention is made of a material having photo-sensitivity to the radiation, which is a resist material. Therefore, a material, in which nanoparticles are dispersed in a resist material using polymer or organic materials, may be used. In this case, the term "dispersed" means such a state that fine particles float in a resist solution. To prevent fine particles from settling, floating or becoming un-uniform in a dispersed state, it is preferable to add a dispersant for helping dispersion as occasion demands. The resist material has a positive type one in which an exposed portion is removed through development, and a negative type one in which an unexposed portion is removed through development. Either of them may be used as occasion demands. Because the nanoparticles used in this case are also the same as those above described, the description thereof will be omitted.

[0053]

Also in the case of a photomask manufacturing method of the present invention, the transmittance of the above exposure light is the same as one previously described. Therefore, the description thereof will be omitted. Moreover, because particle diameters of the nanoparticles

are the same as those previously described, the description thereof will be omitted.

[0054]

Furthermore, any light source or beam source, which is used for a step of exposing a film containing at least nanoparticles and a binder used for a manufacturing method of the photomask according to the present invention, may be used as long as it emits active radiation. However, in the present invention, a resist film contains at least nanoparticles, and thereby there are some cases where the exposed light may not reach the bottom of the film. Therefore, in the case of using the light for manufacturing the photomask, it is necessary to select a proper wavelength.

[0055]

From the above reasons, it is preferable to use one of an electron-beam writing system and an ion-beam exposure system and the like, as a system for emitting active radiation used for exposure. In the case of the exposure by the electron-beam writing system or ion-beam exposure system, the exposure is different from exposure by light and an exposure beam reaches the lower portion of a film. Therefore, a pattern can be easily formed. Moreover, these systems each have such an advantage that it is possible to generate an active radiation having a desired shape without passing through a photomask and to selectively apply the active radiation to a predetermined portion.

[0056]

In the case of writing a pattern by an electron beam of the above electron-beam writing system, it is preferable to form a discharge layer for preventing charge-up thereof on a film containing at least nanoparticles and a binder. Moreover, in the case where a step of forming a phase shifter is included in a photomask manufacturing method, it is preferable to form a discharge layer on a resist for treating the phase shifter.

[0057]

Moreover, in a photomask manufacturing method of the present invention, a plate provided with a film containing at least nanoparticles and a binder may be heat-treated before development and after exposure. In the case of using a chemical amplified resist film as a binder, it is possible to accelerate a reaction by performing the above heat treatment. Therefore, it is possible to easily form a pattern and to sufficiently exhibit a function as a resist.

[0058]

Furthermore, in a photomask manufacturing method according to the present invention, any developer may be used as long as the developer can develop a film containing at least nanoparticles and a binder. It is better to use an aqueous alkali solution than an organic solvent as a developer. As the aqueous alkali solution, it is possible to use an aqueous nonmetallic-alkali solution such as tetramethylammonium hydroxide or an aqueous alkali-metal-

containing alkali solution such as sodium hydroxide, or potassium hydroxide. Moreover, water may be used as a developer if the water can have a development function.

[0059]

Furthermore, it is preferable that the above aqueous alkali solution contains a surface active agent in order to improve the development characteristic. As the surface-active agent, there is alkylsulfate sodium salt, polyoxyalkylene, tetraalkylammonium halide or the like. By adding these surface-active agents to an alkaline developer, it is possible to prevent a residue remaining at the time of development. When development is performed by the above developer, a spray development may be used, or an immersion-type development may be performed. Moreover, ultrasonic waves may be utilized during development in order to prevent a residue remaining at the time of development. It is possible to improve a cleaning effect by the above ultrasonic-wave treatment. Particularly, in the case of the present invention, because the present invention contains the above nanoparticles, the ultrasonic-wave treatment is effective in removal of the nanoparticles.

[0060]

Furthermore, in a photomask manufacturing method of the present invention, it is possible to improve the light-resistant characteristic of a photomask by giving energy to a shade pattern formed after a step of developing a film containing at least nanoparticles and a binder. Though the

above shade pattern contains at least nanoparticles and a binder, it is also possible to reduce the content of a binder portion by giving heat energy like a sintering treatment after formation of a shade pattern. Moreover, it is possible to make the content of the binder portion almost zero (such a state that the nanoparticles contained in the pattern is relatively more than the binder in content.) or nothing. It is also effective to heat-treating a shade pattern while the pattern is illuminated with ultraviolet radiation (DUV rays), in order to prevent the pattern from being deformed. At this time, preferably, it is possible to raise the heat-treatment temperature, for example, up to about 250°C, and it is possible to further improve the light-resistant characteristic.

[0061]

Furthermore, in the case of a photomask manufacturing method of the present invention, it is possible to provide a protective film generally called a pellicle after formation of the mask.

[0062]

Furthermore, a pattern forming method of the present invention comprises the steps of: forming, on a substrate to be treated, a film formed of a photo-reactive composition; exposing a photo-reactive composition film through a photomask on which a predetermined pattern is formed; and developing the photo-reactive composition film to form a pattern of the photo-reactive composition on the

substrate to be treated, wherein the photomask is constituted so as to have, on a glass plate, a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder.

[0063]

Because a glass plate of a photomask used in a pattern forming method of the present invention is the same as one mentioned above, the description thereof will be omitted.

[0064]

A photomask used in a pattern forming method of the present invention functions as a photomask similarly to one described above because nanoparticles contained in a shade pattern disperse light. A pattern forming method of the present invention can be applied to all the transmission types of photomasks including the above binary mask, half-tone phase-shift mask, Levenson phase-shift mask and the like. Moreover, as described above, the method can be applied to such a photomask as to have both a shade pattern formed by a metal and a shade pattern formed by a film containing the above nanoparticles. Because the configuration of the Levenson phase-shift mask is the same as one mentioned above, the description thereof will be omitted.

[0065]

Because operations and effects of the photomask used in the pattern forming method are also the same as one mentioned above, their description will be omitted. Moreover, because material (including modifications) and

particle diameters of the nanoparticles, and transmittance relative to exposure wavelength of the nanoparticles, and detective position of a photomask, and the configuration in which both the content of nanoparticles and the binder are reduced, are also the same as one mentioned above, their description will be omitted.

[0066]

In the case of a pattern forming method of the present invention, it is preferable that wavelength of the light used to expose a photo-reactive composition film on a wafer is 100 nm or more and 700 nm less. In the case of using an larger exposure-light wavelength, for example, it is possible to use a high-pressure mercury-vapor lamp as a light source, and so realize a low cost because a light source or an exposure system is comparatively inexpensive. However, because a resolution relates to a wavelength, the resolution is not improved if an exposure wavelength is a large wavelength. In contrast, in an exposure system using, as a exposure light, a small wavelength such as an ArF or KrF excimer laser beams or the like, the price thereof is high in the existing circumstances but the resolution is further improved for reduction in the wavelength and a fine pattern can be formed.

[0067]

Moreover, in the case of a pattern forming method of the present invention, similarly to one mentioned above, a photo-reactive composition film may be heat-treated before

development and after exposure. As described above, when the photo-reactive-composition film is made of a resist using an acid catalyst called a chemical amplified resist, the above heat treatment is required to progress a chemical reaction.

[0068]

Furthermore, in the case of a pattern forming method of the present invention, it is preferable that a developer is a water alkaline developer because the developer does not greatly influence the natural environment.

[0069]

Furthermore, a semiconductor device manufacturing method of the present invention includes the steps of: forming a resist pattern on a semiconductor substrate by any one of the above pattern forming methods; and etching the semiconductor substrate in accordance with the resist pattern or implanting ions into the semiconductor substrate.

[0070]

As an etching method used in a semiconductor device manufacturing method of the present invention, any one of dry etching methods such as a plasma etching, a reactive-ion etching, a reactive-ion-beam etching methods or the like, and a wet etching may be used.

[0071]

Moreover, as a substrate to be treated by a semiconductor device manufacturing method according to the present invention, any one of a silicon-dioxide film formed

by a CVD (Chemical Vapor Deposition) method or a hot oxidation method, and an oxide film such as an applied glass film, and a nitride film such as a silicon nitride film may be used. Moreover, any one of various types of metallic films made of aluminum, an aluminum alloy, and tungsten or the like, and a film made of polysilicon, and the like may be used.

[0072]

Furthermore, in the case of a semiconductor-device manufacturing method of the present invention, it is possible to form a photomask used in the method, at a low cost in a short time. As a result, it is possible to manufacture a semiconductor device at a lower cost in a quick TAT (Turn-Around-Time).

[0073]

[Embodiment of the Invention]

The following embodiments will be described by dividing a plurality of sections or a plurality of sub-embodiments in case of advantageous need, but, except the case of being especially described, have something to do with each other. Further, one among the plurality of sections or sub-embodiments has something to do with a part or the entire of the others, or the entire of modifications thereof, or detailed or supplementary explanations, or the like.

[0074]

Moreover, in the case of the following embodiments,

when the number of factors (including the number of pieces, value, quantity, range, and the like) is described, the number of factors is not restricted to the specified number and is allowed that the number of factors may be the specified number or more or less, except the case of being particularly specified or except the case where the number of factors is theoretically clearly restricted to the specific number and the like.

[0075]

Moreover, in the case of the following embodiments, it is needless to say that components (including elementary steps and the like) thereof are not always essential, except the case of being particularly specified or except the case where the components are thought to be theoretically and clearly essential, and the like.

[0076]

Similarly, in the case of the following embodiments, when shapes or positional relations of components are described, shapes substantially approximating to or similar to respective original shapes are included except the case of being particularly specified, or except the case where the shapes are not thought to be theoretically and clearly approximating to or similar to the original shapes. These are also the same as the above-mentioned values and ranges

[0077]

Furthermore, through all the drawings for explaining the present embodiments, components having the same

function are denoted by the same reference symbol and repetitive description will be omitted.

[0078]

Furthermore, in the case of the present embodiments, an MIS·FET (Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor) which is an example one of field effect transistors will be abbreviated as an MIS, and a p-channel MIS·FET will be abbreviated as a pMIS, and an n-channel MIS·FET will be abbreviated as an nMIS.

[0079]

Furthermore, in the case of the drawings used in the present embodiments, a shade band (a shading film, a shading pattern, a shading area, or the like) and a resist film will be hatched even for a plan view in order to easily see the drawings.

[0080]

The embodiments will be described below in detail by referring to the accompanying drawings. Before describing the embodiments, preparation of a resist material containing at least nanoparticles and a binder will be describe below.

[0081]

<REPARATION EXAMPLE 1>

A resist (I) is prepared in which carbon having a solid content of 16% is dispersed by adding propyleneglycolmethylether acetate (PGMEA) to 10 g of polyhydroxystyrene (weight-average molecular weight of

about 20,000), 4 g of 2,6-bis (4-azidebensal) acetone-2,2'-disulfonic acid-N,N-diethyleneoxyethylamide, 75 g of carbon black dispersion (carbon-black particle-diameter of about 20 nm and percentage content of 20 wt%) obtained by using a solvent as propyleneglycolmethylether acetate (PGMEA), and 1.5 g of hexamethoxymethylmelamine.

[0082]

<PREPARATION EXAMPLE 2>

A resist (II) is prepared in which carbon having a solid content concentration of 14% is dispersed by adding PGMEA used as a solvent, to 12 g of poly(p-hydroxystyrene-co-t-butylacrylate (molar ratio=52/48), 0.6 g of naphthylimide triflate, and 50 g of carbon black dispersion (carbon-black particle diameter of about 20 nm and content of 17 wt%) obtained by using a solvent as propyleneglycolmethylether acetate (PGMEA).

[0083]

<PREPARATION EXAMPLE 3>

A resist (III) is prepared in which titanium dioxide having a solid-content concentration of 16% is dispersed by adding PGMEA used as a solvent, to 10 g of m, p-cresol novolac resin (weight-average molecular weight of 7,800), 3.0 g of hexamethoxymethylmelamine, 0.5 g of 2,4-bis(trichloromethyl)-6-phenyl-1,3,5-triazine, and 50 g of titanium dioxide dispersion (titanium-dioxide particle diameter of about 20 nm and content of 20 wt%) obtained by using a solvent as propyleneglycolmethylether acetate

(PGMEA).

[0084]

<PREPARATION EXAMPLE 4>

A resist (IV) is prepared in which aluminum oxide having a solid-content concentration of 16% is dispersed by adding isoamyl acetate used as a solvent, to 10 g of m, p-cresol novolac resin (weight-average molecular weight of 4,800), 1.4 g of poly (methylpentene-sulfone) (weight-average molecular weight of 43,500), and 50 g of aluminum-oxide (Al_2O_3) dispersion (aluminum-oxide particle diameter of about 30 nm and content of 20 wt%) obtained by using a solvent as isoamyl acetate.

[0085]

<PREPARATION EXAMPLE 5>

A resist (V) is prepared in which carbon having a solid content of 16% is dispersed by adding PGMEA used as a solvent, to 6.0 g of poly(methylmethacrylate-co-acrylic acid-co-hydroxyethylacrylate) (molar ratio of 70:20:10), 4.0 g of pentaerythritol triacrylate, 0.2 g of t-butylanthraquinone, 0.01 g of ethylviolet, 0.10 g of p-methoxyphenol, 0.1 g of 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, and 30g of carbon-black dispersion (carbon-black particle diameter of about 20 nm and content of 20 wt%) obtained by using a solvent as propyleneglycolmethylether acetate (PGMEA).

[0086]

(First Embodiment)

In a first embodiment of the present invention, as shown in FIG. 1, a photoresist (hereafter referred to as a resist) 6 applied onto a principal plane (device forming plane) of a semiconductor wafer (hereafter referred to as a wafer) 5 has been exposed through a projection lens 4 by illuminating a shade pattern 2 formed on the quartz plate (a glass plate, a mask basic substance, or a mask plate) 1 of a photomask (hereafter referred to as a mask) M with exposure light 3. The shade pattern 2 contains at least the above nanoparticles and the binder.

[0087]

A step-and-repeat exposure method or a scanning exposure method may be used as the exposure method utilized at this exposure. The step-and-repeat exposure method is an exposure method for transferring a circuit pattern on a mask, to a desired portion on a wafer, by repeatedly stepping a wafer on a projection image of the circuit pattern provided on the mask. A system for performing the exposure method is referred to as a stepper. Moreover, the scanning exposure method is an exposure method for transferring a circuit pattern on a mask, to a desired portion on a wafer, by relatively and continuously moving (scanning) a thin slit-like exposure belt in a direction vertical to a longitudinal direction of a slit relative to the wafer and the mask (or the belt may be slantly moved). A system for performing this exposure method is referred to as a scanner. The step-and-scan exposure is a method of

exposing the whole of a portion to be exposed on the wafer, by combining the above scanning exposure with the above-mentioned stepping exposure, which corresponds to the subordinate concept of the above scanning exposure.

[0088]

Moreover, conventional illumination or oblique illumination may be used as illumination utilized at the exposure. The conventional illumination means normal illumination whose light-intensity distribution is comparatively uniformity. Moreover, the oblique illumination is illumination whose central illuminance is lowered and includes multi-pole illumination such as off-axis illumination, annular illumination, quadra-pole illumination, penta-pole illumination or the like, or a resolution enhancement technique using a pupil filter equivalent to the multi-pole illumination.

[0089]

Details of an example of the mask M having been used for the above case will be described below by referring to FIG. 2. FIG. 2 shows a plan view and a cross-sectional view of a mask M1 (M) manufactured by the present method, respectively. FIG. 2(a) is a plan view and FIG. 2(b) is a cross-sectional view taken along line A-A' when the mask M1 is mounted on an exposure system. Reference symbol 7a denotes a wafer alignment mark used to perform alignment between layers. Reference symbol 7b denotes a reticle alignment mark for obtaining an accurate position of the

mask M1. Reference symbol PA denotes a pattern area. Reference symbol 8 denotes a shade band which is an area corresponding to a scribe line of an IC (Integrated Circuit) or the like. Reference symbol 9a denotes a pellicle frame. Reference symbol 9b denotes a pellicle film for protecting the mask M1 from foreign matter or the like and preventing foreign matter from being easily transferred. Reference symbol 10 denotes a reticle stage of the exposure system. Reference symbol 11 denotes a contact surface between the reticle stage 10 and the mask M1.

[0090]

In this case, the above shade pattern 2 has not been formed at a portion of the mask M1 with which the pellicle frame 9a, the reticle stage 10, and a reticle carrying system (not illustrated) are in contact. This is because if the shade pattern 2 is formed on the contact surface, the shade pattern 2 is removed therefrom at the time of contact and comes to foreign matter defect. This is also the reason for avoiding such a problem that the pellicle frame 9a is removed therefrom.

[0091]

Exposure light is emitted from the upper side of FIG. 2(b) under exposure and the shade pattern 2 is transferred onto a wafer through a projection lens disposed in a lower face side thereof. At the portion where the shade pattern 2 is formed, light is dispersed and shaded by nanoparticles

in the shade pattern 2 instead of a metallic film such as chromium or the like. In the case of the mask M1 (M) of the present invention, nanoparticles contained in the shade pattern 2 scatter optical energy illuminated into the mask M1 (M). Though some of the optical energy is absorbed, an amount of the optical energy stored in the shade pattern 2 is small because scattering is a main operation and therefore deterioration thereof is difficult to generate. That is, the mask M1 (M) of this embodiment makes it possible to improve the light-resistant characteristic (durability).

[0092]

In this case, though the shade band 8 and reticle alignment mark 7b are constituted by the above shade pattern 2, they may be constituted, for example, by a single film made of chromium (Cr) or a laminated film formed by depositing chromium oxide (CrO_x) on chromium. Particularly, it is preferable that the reticle alignment mark 7b formed outside of the pellicle frame 9a is constituted by a metal for the purpose of protecting the mark 7b from exposure-system pollution. This is because since the pellicle functions as a protective film in the pellicle frame 9a illumination of the exposure light can prevent a lens of the exposure system from being polluted by gas generated from the above-mentioned shade pattern 2, but the gas generated from the above shade pattern 2 pollutes the lens of the exposure system at the outside of

the pellicle frame 9a.

[0093]

Then, an example of a photomask manufacturing method that is the present invention will be described below by referring to FIG. 3 showing a photomask manufacturing process. FIGs. 3(a) to 3(c) are cross-sectional views of essential portions of the integrated-circuit pattern in a mask-M manufacturing process described in FIGs. 1 and 2.

[0094]

First, as shown in FIG. 3(a), a resist film 2R made of the above-mentioned resist (I), in which carbon prepared as described for the preparation example 1 is dispersed, is spin-coated on the quartz plate (blanks) 1 as a resist material for forming a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder, and is baked, for example, for about 2 minutes at 100°C to obtain a film having a thickness of about 520 nm. Thereafter, a water-soluble conductive layer 12 is applied onto the resist film 2R to write a desired pattern on the resist film 2R, for example, by an electron beam EB obtained by using an electron-beam writing system (HITACHI L-800D) having an acceleration voltage of 50 KV as shown in Fig. 3(b). By having applied the water-soluble conductive layer 12, it is possible to prevent charge-up thereof at the time of illumination of an electron-beam EB and improve the transfer accuracy of patterns. Moreover, by providing conductivity for the resist film 2R itself, it is possible to prevent charge-up

thereof. In this case, because it is unnecessary to apply the water-soluble conductive layer 12 thereon, simplification of the process and reduction in material and fuel costs and the like can be achieved.

[0095]

In the case of the resist (I) used above in which carbon is dispersed, light is scattered by carbon particles dispersed in a resist film and thereby transmission of the light is prevented. FIG. 4 shows OD (Optical Densitomer) values separately measured by a spectrophotometer where the film thickness of the resist (I) dispersing carbon is equal to, for example, 1.0 μm . In this case, an OD value denotes a value represented by $-\log_{10}(I_{\text{out}}/I_{\text{in}})$ when it is assumed that incident light is I_{in} and transmitted light is I_{out} . Moreover, because a transmittance (T%) is shown as $100 \times I_{\text{out}}/I_{\text{in}}$, an OD value is represented by $-\log(T/100)$. In the case of the resist (I) of the present invention in which carbon is dispersed, transmission of light is suppressed because dispersed carbon fine particles work as scatter members. Upon a film thickness of 1.0 μm , the OD value is, for example, 11.6 at an ArF-excimer-laser-beam (wavelength of 193 nm), and 8.0 at a KrF-excimer-laser-beam (wavelength of 248 nm), and 5.0 at an i-line exposure-light (wavelength of 365 nm).

[0096]

After electron-beam writing, as shown in FIG. 3(c), development is performed, for example, by aqueous of 2.38

wt% tetramethylammonium hydroxide (TMAH) containing 0.3 wt% dodecylsulfate sodium as a surface active agent, and thereby the shade pattern 2 containing at least carbon is formed. A discharge film used in this case is water-soluble, which is removed simultaneously with resist-pattern development. The resist (I) dispersing carbon is a negative resist, for example, by which a desired pattern having the minimum dimension of 0.8 μm at a remaining film thickness of 500 nm is formed at an exposure rate of 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Thereby, it is possible to form the mask M1 (M) having a desired-shaped shade pattern 2 containing fine particles of carbon black.

[0097]

In the case of this embodiment, it is possible to eliminate a step of etching a metallic film made of chromium or the like because the shade pattern 2 can be formed through development. Therefore, it is possible to greatly decrease time required for the manufacturing the mask M. Moreover, because a dimensional error can be eliminated which occurs in the case of etching a metallic film made of chromium or the like, it is possible to improve the dimensional accuracy of the shade pattern 2. Moreover, a step of etching a metallic film made of chromium or the like can be eliminated, and the material cost, fuel cost, equipment cost and the like thereof can be reduced. Thereby, it is possible to greatly reduce the cost of a mask.

[0098]

As a result of measuring the OD value of the shade pattern 2 formed through electron-beam writing, the OD value converted into a film thickness of 1.0 μm is almost equal to that shown in FIG. 4. Therefore, because the OD value corresponding to 500 nm is 4.0 at a KrF-excimer-laser-beam (wavelength of 248 nm), and is 0.01% in terms of transmittance, it is clarified that the mask M1 (M) is proper as a mask for KrF-excimer-laser exposure. Moreover, when the mask M1 is applied as an i-line mask, the OD value corresponding to 500 nm is 2.5, and is a slightly large value of 0.32% in terms of transmittance. Though even this film thickness can be used for i-line, another mask having a film thickness of 600 nm is formed by slightly increasing the film thickness of the resist (I) in which carbon is dispersed. The OD value corresponding to 365 nm is 3.0 when film thickness is 600 nm, and is 0.10% in terms of transmittance. Moreover, the transmittance of the resist (I) in which carbon is dispersed is smaller when an ArF excimer-laser beam has a wavelength of 193 nm. Therefore, a mask is formed by setting a value of a film thickness at 300 nm. The OD value at this time is 3.5 and the transmittance thereof is 0.32%.

[0099]

Moreover, as a result of forming a mask for KrF excimer-laser-beam exposure with the shading portion having a different transmittance, the mask functions as a mask at

a transmittance of 1% or less. Moreover, it is clarified that a mask having a transmittance of 0.5% or less is more preferable because the linearity of an isolated pattern is ensured. Furthermore, it is clarified that a mask having a transmittance of 0.1% or less is still more preferable because the linearity of crowded patterns is ensured.

[0100]

After the masks are developed, they are heat-treated in order to further improve the resistances relative to exposure light when they are used as masks. Though the heat-treatment temperature is set, for example, at 120°C, this temperature depends on a resist material. It is preferable to perform the heat treatment at a higher temperature as long as a resist pattern is not deformed. A film thickness or transmittance is not almost changed through the above heat treatment.

[0101]

The mask of this embodiment can be manufactured by applying, exposing, and developing an organic film and the mask manufacturing yield is also high because there are no sputtering step using a vacuum system when a metallic film made of chromium (Cr) or the like is attached widely and no step of etching the metallic film is not included. Moreover, in the case of using carbon black as nanoparticles similarly to this embodiment after use of a mask, it is possible to completely reproduce the carbon black in a state of blanks by ashing or solvent treatment.

Therefore, the above mentioned is effective from viewpoints of resource recycling and cost reduction.

[0102]

Then, a pattern forming method using this mask will be described below.

[0103]

First, a hexamethyldisilazane (HMDS) treatment is performed relative to the principal plane (device forming plate) of a semiconductor substrate (semiconductor wafer) made of silicon (Si) or the like, and then a hand-made Deep-UV resist [a resist made of 10g of 1-ethoxyethyl protected polyvinylphenol (1-ethoxyethyl ratio of 48%), 0.10 g of 1,2,3-tris(ethansulfonyloxy)benzene, 0.0020 g of benzylamine, and 40 g of cyclohexanone] is applied on the principal plane up to a film thickness of 700 nm, and prebaked for 120 seconds at 90°C. Then, the resist film is exposed by a KrF-excimer laser stepper (NA: 0.55), through that mask for a KrF excimer laser which has the shade pattern 2 made of the resist (I) in which the above carbon is dispersed. Moreover, after the resist is exposed, for example, baking is performed for 90 seconds at 110°C and development is performed for 60 seconds by 2.38 wt% aqueous tetramethylammonium hydroxide at 23°C. As a result, it is possible to form a 250-nm line-and-space pattern at 38 mJ/cm².

[0104]

Moreover similarly, an i-line positive resist made of

novolac resin and diazonaphthoquinone is applied onto an HMDS-treated titanium-nitride plate up to a film thickness of 1.0 μm and is baked for 90 seconds at 90°C. Then, the resist film is exposed by an i-line stepper (NA: 0.52), through an i-line mask having the shade pattern 2 made of the resist (I) in which the above carbon is dispersed. Moreover, after exposure, baking is performed 90 seconds at 110°C and development is performed for 60 seconds by 2.38 wt% aqueous tetramethylammonium hydroxide at 23°C. As a result, it is possible to form a 350-nm line-and-space pattern at 120 mJ/cm².

[0105]

Furthermore similarly, for example, an acrylic-resin-based ArF-excimer-laser positive resist is applied onto the above HMDS-treated semiconductor substrate (semiconductor wafer) up to a film thickness of 0.40 μm and is baked for 60 seconds at 130°C. Then, the resist film is exposed by an ArF-excimer-laser stepper (NA: 0.60) through an ArF excimer laser mask having the shade pattern 2 made of the resist (I) in which the carbon is dispersed. Moreover, after the resist is exposed, baking is performed for 60 seconds at 130°C and development is performed for 60 seconds by 2.38 wt% aqueous tetramethylammonium hydroxide at 23°C. As a result, it is possible to form a 140-nm line-and-space pattern at 12 mJ/cm².

[0106]

Thus, in the case of this embodiment, it is possible

to increase a range of the wavelength of exposure light usable for the mask M. Therefore, it is possible to select an exposure system meeting a technical condition and an economic condition and to perform exposure treatment when various patterns of a semiconductor device is exposed. Therefore, it is possible to improve performances of a semiconductor device and to reduce the cost of the semiconductor device.

[0107]

(Second Embodiment)

In the case of this embodiment, the shade pattern 2 is formed on the quartz plate 1 as shown in FIGs. 1 to 3 similarly to the first embodiment by using the resist (II) in which carbon is dispersed and which is prepared in the preparation example 2, instead of the resist (I) in which carbon is dispersed and which is used for the first embodiment. However, the resist (II) in which carbon is dispersed is a positive resist. Therefore, an illuminated portion in a film illuminated with an electron beam is removed after development.

[0108]

The resist (II) in which carbon is dispersed has an OD value of 7.0 with a film thickness of 1.0 μm at the wavelength of a KrF excimer laser beam. A film having a thickness of 0.22 μm is obtained by spin-coating of this resist (II) and baking it for 2 minutes at 110°C. Then, a mask having a 0.18 μm hole pattern is obtained by writing

the mask by means of an electron-beam writing system having an acceleration voltage of 50 KV, by exposing it, and then baking it for 2 minutes at 130°C and by developing it for 45 seconds by means of a developer same as that used for the above-mentioned first embodiment. Then, the mask is heat-treated at 150°C while illuminating a DUV beam to the mask in order to prevent a resist pattern from being deformed.

[0109]

The film thickness of the shade pattern 2 of the resist (II) in which carbon is dispersed on the heat-treated mask M has a film thickness of 0.19 μm and transmittance of a KrF excimer laser beam suitable for the film thickness is 5%. Moreover, the phase of light passing through the film under this film thickness is inverted by about 180° (π). Thus, it is clarified by the present inventors that the mask M is suitable for a half-tone phase-shift mask when a KrF excimer laser beam is used as an exposure light source. Inversion of the phase of the transmitted light is not restricted to the above π , and may be 3π , 5π , ... (the same is true of phase inversion).

[0110]

Moreover, as a result of forming a mask M for KrF-excimer-laser exposure in which the shading portion has a different transmittance, it is clarified by the present inventors that the mask M is effective as a half-tone mask under a transmittance of 2% or more and 16% or less.

Furthermore, it is clarified by the present inventors that a mask having a transmittance of about 9% or more and 16% or less has eminent effects of functioning as a half-tone mask but requires forming an auxiliary pattern because a sub-peak appears. Furthermore, it is clarified by the present inventors that in a mask having a transmittance of about 4% to 9%, a sub-peak appears but is not remarkable, and so it is possible to prevent the sub-peak by the layout of the mask. Therefore, it is clarified by the present inventors that the layout is restricted. Furthermore, it is clarified by the present inventors that a mask having a transmittance of 2% to about 4% is slightly effective as a half-tone mask but there is no sub-peak and the linearity thereof is ensured.

[0111]

According to the present embodiment, the following advantages can be obtained.

(1) It is possible to exclude an etching step when a shade pattern is formed on a half-tone mask.

(2) It is possible to decrease the exposure time required for writing a shade pattern.

(3) It is possible to decrease the half-tone-mask manufacturing time because of the above items (1) and (2).

(4) It is possible to improve the yield of half-tone masks because a defect occurrence rate can be reduced in the half-tone-mask manufacturing process, due to the above item (1).

(5) It is possible to improve the dimensional accuracy of a shade pattern and the uniformity of pattern dimensions in a shade-pattern forming face because of the above item (1). Therefore, even if there is a condensation-, rarefaction difference or dimensional difference or the like of a shade pattern in a shade-pattern forming face, it is possible to provide a half-tone mask having a high reliability of the pattern dimension.

[0112]

(Third Embodiment)

In the case of the present embodiment, a negative shade pattern 2 having a film thickness of 0.60 μm and a minimum dimension of 1.0 μm is formed by using the resist (III) in which titanium dioxide is dispersed and which is prepared in the preparation example 3 instead of the resist (I), thereby forming a film on a quartz plate 1, exposing the film by an electron-beam writing system, and then baking and spray-developing the film after exposure, as shown in FIGs. 1 to 3, similarly to the case of the above-mentioned first embodiment.

[0013]

An OD value of the shade pattern 2 formed by the resist (III) in which titanium dioxide is dispersed and having a film thickness of 0.60 μm is 4.8 (transmittance of 0.0016%) at an ArF-excimer-laser-beam with wavelength of 193 nm, and 3.9 (transmittance of 0.013%) at a KrF-excimer-laser-beam with a wavelength of 248 nm, and 2.4

(transmittance of 0.39%) at an i-line exposure-light with a wavelength of 365 nm.

[0114]

(Fourth Embodiment)

In the case of the present embodiment, a positive shade pattern 2 having a film thickness of 0.70 μm and a minimum dimension of 1.2 μm is formed by using the resist (IV) in which aluminum oxide is dispersed and which is prepared in the preparation example 4, instead of the resist (I) in which carbon is dispersed and which is used for the first embodiment, thereby forming a film on a quartz plate 1, exposing the film by an electron-beam exposure system, and then baking and spray-developing the film after exposure, as shown in FIGs. 1 to 3, similarly to the first embodiment.

[0115]

An OD value of a pattern formed by the resist (IV) in which aluminum oxide is dispersed and having a film thickness of 0.70 μm is 4.7 (transmittance of 0.0020%) at an ArF-excimer-laser-beam with a wavelength of 193 nm, and 3.6 (transmittance of 0.025%) at a KrF-excimer-laser-beam with a wavelength of 248 nm, and 2.2 (transmittance of 0.63%) at an i-line-exposure-light with a wavelength of 365 nm.

[0116]

According to this embodiment, the following advantages can be obtained in addition to the advantages obtained from

the first to third embodiments. That is, by using metal oxide as nanoparticles, it is possible to improve not only the light-resistant characteristic of the shade pattern 2 but also the mechanical strength of the shade pattern 2, namely, it is possible to improve the durability of a mask M. Therefore, it is possible to improve the life of the mask M.

[0117]

(Fifth Embodiment)

In the case of the present embodiment, a film having a thickness of 700 nm is obtained by using the resist (V) in which carbon is dispersed and which is prepared in the preparation example 5, instead of the resist (I) in which carbon is dispersed and which is used for the first embodiment, thereby spin-coating the film on the quartz plate 1 and baking the film for 1 minute at 90°C, similarly to the case of the first embodiment as shown in FIGs. 1 to 3. The film is illuminated with the light having a wavelength of 364 nm up to 50 mJ/cm² by a laser writer (ALTA3500) from a side of the quartz plate 1, and exposed, and thereafter developed for 120 seconds by 0.2% tetramethylammonium hydroxide containing 0.05% of polyoxyethylene serving as a surface-active agent and thereby a negative shade pattern 2 is obtained. As a result, a photomask including the shade pattern 2 having a remaining film thickness of 500 nm and a minimum dimension of 2 μ m is obtained. At this time, an OD value of a resist

pattern portion illuminated with an i-line (365 nm) is 2.4 and the transmittance thereof is 0.4%. In this case, there arises no problem of charge-up thereof because the pattern is transferred by using a laser writer. Therefore, it is possible to improve the dimensional accuracy of the pattern. Moreover, because it is unnecessary to apply a conductive film for preventing charge-up thereof, it is possible to decrease the mask manufacturing process and reduce the mask cost.

[0118]

Moreover, a negative mask M provided with a shade pattern 2 having a film thickness of 550 nm and a minimum dimension of 1.2 μm is formed by forming a discharge film on a resist film, exposing the film by an electron-beam writing system (HITACHI HL-800D), and then baking and spray-developing the film, similarly to the case of the first embodiment. In this case, the OD value of a resist pattern portion illuminated with an i-line (365 nm) is 2.6 and the transmittance thereof is 0.23%.

[0119]

(Sixth Embodiment)

FIGs. 5(a) to 5(g) show a method for manufacturing a phase shift mask that is another embodiment of the present invention. A method for manufacturing a Levenson phase shift mask will be described below.

[0120]

First, as shown in FIG. 5(a), a shifter film 13 is

formed on the above-mentioned quartz plate (blanks) 1. The film thickness d of the shifter film 13 is set so as to be $\lambda / \{2(n-1)\}$ where it is assumed that the wavelength of exposure light is λ and the refractive index to the exposure wavelength of the shifter film 13 is n .

[0121]

In this case, though the shifter film 13 uses SiO_x for sputtering formation, it is not restricted to SiO_x . Other film may be used as long as it passes exposure light and has uniform film thickness and refractive index. For example, it is possible to use zirconium oxide, molybdenum silicide, CrOF_3 , or the like. Moreover, a film made of SnO_x , TiO_x , or the like having high refractive index is preferable because the film thickness d can be decreased and subsequently it is easy to form a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder. An effect on the film thickness appears at a refractive index of 1.6 or more. Moreover, it is preferable that the shifter film 13 is a conductive film because the conductive film is not influenced by charge-up thereof at the time of EB-writing the resist shown below. As the conductive film, ITO and the like may be used.

[0122]

Moreover, to improve durability thereof, the shifter film 13 is widely attached and then is heat-treated. The film thickness d is a value after the above heat treatment. In this case, for example, baking is performed for 30

minutes at 200°C as heat treatment, but the heat treatment is not restricted to the above baking. Furthermore, because the film thickness is important to decide a phase angle, it is measured after performing the heat treatment and forming the film, and when the film thickness is not kept within a range of a reference value, the film is removed and then a new film is formed again. Though an allowable value of film thickness deviation depends on a dimension or necessary dimensional accuracy, it is generally about 1%. High resolution and dimensional accuracy are easily obtained because the shifter film 13 is widely attached on flatness thereof, and thereby the film-thickness uniformity is easily obtained, and there does not arise a problem of change in a phase angle (film thickness) per dimension due to the loading effect at the time of etching. In this case, a sputtering method is used to form the shifter film. However, it is also possible to use a CVD (Chemical Vapor Deposition) method or a application forming method. Particularly, the application forming method has such a feature that a high uniformity of film thickness is obtained. In this case, for example, it is possible to form a film with a uniformity of 0.2%. The value of 0.2% has a high accuracy corresponding to about 0.1° in terms of a phase angle deviation. Moreover, when a film defect (pinhole defect or foreign matter defect) is detected on a phase shifter film, the film is reproduced and reformed. Thus, process control is simplified because

measures can be taken for a phase defect at an initial stage thereof.

[0123]

Then, as shown in FIG. 5(b), an electron-beam resist 14 is applied onto the shifter film 13 to expose a desired shifter writing pattern. When the shifter film 13 is not a conductive film, a water-soluble conductive film is formed on the electron-beam resist 14 to take measures for charge-up thereof. When the above measures are not taken, a position deviation of the written pattern is caused. In the case of this embodiment, the writing-position deviation due to charge-up thereof does not occur because a conductive film is previously formed. As a result of examining a conductivity necessary to prevent the charge-up, it is clarified that it is very effective to suppress a sheet resistivity of $50 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ or less.

[0124]

Then, a resist pattern 14a is formed by performing development as shown in FIG. 5(c) and then the shifter film 13 is etched by using the resist pattern 14a as an etching mask as shown in FIG. 5(d), and a shifter pattern 13a is formed on the quartz plate 1 by removing the resist pattern 14a as shown in FIG. 5(e). At this time, side faces of the shifter pattern 13a are tapered. The taper angle relative to the plate 1 is set at about 60° . A cutout defect and a remaining defect of the phase shifter are inspected by the edge inspection method. Because a shade band does not

surround the shifter pattern 13a, it is possible to inspect the shifter defect by an edge detection method, and thereby to perform simply a phase defect inspection with high detection accuracy.

[0125]

Thereafter, as shown in FIG. 5(f), the resist film 2R made of the resist (I) in which carbon is dispersed and which is prepared in the preparation example 1 is applied so as to have a film thickness of 420 nm, and desired-shaped electron-beam writing is performed. Even in the case of this exposure, it is effective to form a conductive film for preventing charge-up thereof, similarly to the case of writing the shifter pattern 13a. In the case of this embodiment, for example, a conductive film having a sheet resistivity of $30 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ is widely attached onto the resist film 2R made of the resist (I).

[0126]

In this case, because the outer periphery of the shifter film 13 is tapered, a covering characteristic of the resist film 2R is improved and the dimensional accuracy of the shade pattern 2 is high because a film thickness deviation is comparatively small. Though there is not any pattern directly crossing a step, this tapering process is very effective because the film thickness deviation includes of the resist affects a wide range. In this case, a taper angle relative to the plate 1 is set to 60° . However, by setting the taper angle at a value smaller than

60° to make the taper portions a gentle slope, it is possible to decrease the film thickness deviation. However, because it is necessary to form a shade pattern so as to cover the tapered portion by providing an adjustment play, the minimum shade-pattern width is restricted. An optimum taper angle is decided in accordance with a pattern minimum rule and a shifter and the offset of the adjustment accuracy of the shade pattern.

[0127]

Then, as shown in FIG. 5(g), a shade pattern 2 made of the resist (I) in which carbon is dispersed is formed by performing development. Moreover, the shade pattern 2 is performed by heat treatment and/or illumination with DUV and/or both. By performing the above treatment(s), it is possible to improve the illumination-resistant characteristic relative to the exposure light of the shade pattern 2.

[0128]

As a result of measuring the OD value of the formed shade pattern 2 made of the resist (I) in which carbon is dispersed and having a remaining film thickness of 400 nm, the OD value shows 3.2 at a 248 nm wavelength of a KrF excimer laser beam, and this corresponds to 0.063% in terms of transmittance. Moreover, the OD value is 4.0 at a 193 nm wavelength of an ArF excimer laser beam, and this corresponds to 0.01% in terms of transmittance. Therefore, it is clarified that the formed shade pattern 2 made of the

resist (I) in which carbon is dispersed is proper as the shading portion of a Levenson phase-shift mask for KrF and ArF excimer laser beams.

[0129]

Moreover, it is also possible to form a Levenson phase-shift mask by using the resists in which nanoparticles are dispersed and which are prepared in the preparation examples 3 and 4.

[0130]

The phase shift mask according to this embodiment has a very high controllability whose a phase error is kept within a range of 0.5° or less and has no dimensional dependency. Therefore, it is possible to improve the dimensional accuracy and resolution when a pattern is transferred. Moreover, since the shade pattern 2 contacts with the blanks and the phase shifter at a large area thereof, a defect such as pattern removal of the like does not occur either. Furthermore, the number of manufacturing steps is small in comparison with a normal mask manufacturing method using only a metallic film as a shade band, and therefore the yield thereof is also high and the TAT thereof is also short. Moreover, the TAT can be almost halved and the yield can be greatly improved from 30%, which is obtained by the above normal mask manufacturing method, to 90%.

[0131]

(Seventh Embodiment)

A mask manufacturing method of the present embodiment is described below by referring to FIGs. 6(a) to 6(e).

[0132]

First, as shown in FIG. 6(a), a photo-reactive shifter film 15 is formed on a quartz plate (blanks) 1 similar to the above described. The photo-reactive shifter film 15 uses a material, for example, obtained by adding a photoacid generator to organic SOG (Spin On Glass). The photoacid generator uses TPS (triphenyl sulfonium trifluorate), but is not restricted to this TPS. Moreover, the photo-reactive shifter film 15 too is not restricted to organic SOG, and may use such a material to be transparent for exposure light, and have illumination-resistant characteristic relative to the exposure light, and have a photo-reactive characteristic at the time of mask-writing. The refractive index of the photo-reactive shifter film 15 used above relative to exposure light (with a wavelength of 193 nm) is 1.58, and 1.58 refractive index is not greatly different from 1.56 refractive index, which the quartz plate 1 has. Therefore, it is possible to reduce multiple interference thereof and to obtain an effect on a dimensional accuracy. Moreover, forming a conductive film on the quartz plate 1 is effective in prevention of charge-up thereof when writing of the photo-reactive shifter film 15 is subsequently performed, similarly to the sixth embodiment. In this case, formation of the photo-reactive shifter film 15 is performed by application, but may be

performed by using other method such as an optical CVD method or the like. An application forming method has such a superior feature as to be simple and cause a less number of defects. After the photo-reactive shifter film 15 is applied, heat treatment is performed, for example, at 120°C. After the film is formed, a defect inspection is performed and thereby it is confirmed that a pinhole defect or a foreign matter defect is or not present. If any one of these defects is present, the photo-reactive shifter film 15 is removed and a new photo-reactive shifter film is reformed.

[0133]

The thickness d of the photo-reactive shifter film 15 is set to a value corrected so as to meet the equation $\lambda / \{2(n-1)\}$ after baking is performed at 250°C to be described later. In this case, the wavelength of exposure light is assumed as λ and the refractive index of the baked photo-reactive shifter film 15 relative to an exposure wavelength is assumed as n .

[0134]

Then, as shown in FIG. 6(b), the photo-reactive shifter film 15 is directly written by an electron beam. At the case of the above pattern writing, a water-soluble conductive film is formed on the photo-reactive shifter film 15 to take measures for charge-up thereof at the time of electron-beam writing. Unless the above measures are taken, the position of a written pattern is deviated due to

charge-up thereof. In the case of this embodiment, a deviation of the writing position caused due to the charge-up does not occur because a conductive film is formed in advance.

[0135]

Then, as shown in FIG. 6(c), a shifter pattern 15a is formed by performing development. Then, the shifter pattern 15a is heat-treated in order to improve an exposure-light illumination-resistant characteristic and prevent weathering thereof. As the above heat treatment, for example, baking is performed for 30 minutes at 250°C, but the heat treatment is not restricted to baking. The resistance is further improved as the temperature rises. Moreover, because the film thickness of the shifter pattern 15a is important to decide a phase angle, the film thickness thereof is measured after the shifter pattern 15a is heat-treated and if the film thickness is not kept within a range of a reference value, the shifter pattern 15a is removed and a new pattern is reformed. An allowable value of the film thickness deviation is influenced by a dimension and a necessary dimensional accuracy but is generally kept at about 1%. Because the shifter pattern 15a is flatly and widely attached thereto, the film-thickness uniformity is easily obtained. Since there arises such no problem that a phase angle (film thickness) per dimension changes due to the loading effect at the time of etching, high resolution and dimensional accuracy can

easily be obtained. Therefore, a phase-shifter cutout defect and a remaining defect are inspected by an edge detection method. Because the shade band does not surround the shifter pattern 15a, it is possible to inspect a shifter defect by the edge detection method and thereby to perform simply a defect inspection with high detection accuracy. Thus, it is possible to form a phase shifter pattern having no defect and superior in phase controllability, only through an applying step, baking step, exposing step, and developing step without using an etching step. Thus, in the case of this embodiment, because it is unnecessary to use a resist applying step and an etching step when the shifter pattern 15a is formed, it is possible to shorten the mask manufacturing process in comparison with the sixth embodiment. Moreover, because the material cost, fuel cost, and equipment cost thereof can be reduced, it is possible to reduce the mask cost.

[0136]

Then, as shown in FIG. 6(d), a resist film 2R made of the resist (I) in which carbon is dispersed and which is prepared in the preparation example 1 is applied up to a film thickness of 420 nm to perform desired-shaped electron-beam writing. Even at the time of this exposure, it is effective to form a conductive film for preventing charge-up thereof similarly to the case of writing the shifter pattern 15a. In this embodiment, for example, a conductive film having a sheet resistivity of $40\text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ is

widely attached onto the resist film 2R.

[0137]

Thereafter, as shown in FIG. 6(e), a shade pattern 2 made of the resist (I) in which carbon is dispersed is formed by development. Moreover, the shade pattern 2 is performed by heating and/or illumination with DUV and/or both. By performing the above treatment(s), an illumination-resistant characteristic relative to exposure light is improved.

[0138]

As a result of measuring the OD value of the shade pattern 2 made of the resist (I) in which carbon is dispersed and formed so as to have a remaining film thickness of 400 nm, the same result as the case of the sixth embodiment can be obtained by using a KrF excimer laser beam or an ArF excimer laser beam. Therefore, even in the case of the seventh embodiment, it is clarified that the shade pattern 2 is proper as the shading portion of a Levenson phase-shift mask for KrF and ArF excimer-laser-beam exposures. Moreover, by using the resists in which nanoparticles are dispersed and which is prepared in the preparation examples 3 and 4, it is also possible to form a Levenson phase-shift mask.

[0139]

According to this embodiment, it is possible to obtain a mask having a phase-error accuracy similar to the case of the above sixth embodiment. Since the mask has no

dimensional dependency, it is possible to obtain high dimensional accuracy and resolution at the time of transferring a pattern by an ArF exposure beam. Moreover, in this case, because the shade pattern 2 contacts with the shifter pattern 15a and the quartz plate 1 at a large area thereof, a defect such as pattern removal or the like does not occur. Furthermore, the number of mask manufacturing steps is greatly small in comparison with the case of the above normal mask manufacturing method and the mask manufacturing steps comprise only an applying, baking, exposing, developing, and inspecting steps in which a less number of defects occurs (because etching step is excluded). Therefore, the yield thereof is high and the TAT is short, too. In the case of this embodiment, it is possible to reduce the TAT up to about 1/3 and improve the yield from 30%, which is obtained by the above normal mask manufacturing method, to 90%. Though this embodiment uses, for example, ArF exposure, it is confirmed that KrF exposure is also effective, by adjusting the film thickness of the shifter pattern 15a to the KrF exposure.

[0140]

(Eighth Embodiment)

The phase-shift-mask manufacturing method of this embodiment will be described below by referring to FIGs. 7(a) to 7(f).

[0141]

First, as shown in FIG. 7(a), an electron-beam resist

14 is applied to and formed on a quartz plate (blanks) 1 similar to the above description to expose a desired shifter-written pattern by an electron beam EB. A water-soluble conductive film is formed on the electron-beam resist 14 to take measures for charge-up thereof at the time of electron-beam writing. Thereby, it is possible to prevent a writing-position deviation due to charge-up similarly to the case of the above first to seventh embodiments. As a result of examining a conductivity necessary to prevent the charge-up, it is clarified by the present inventors that the charge-up can be effectively prevented by suppressing a sheet resistivity up to $50 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ or less.

[0142]

Then, a resist pattern 14a is formed by development as shown in FIG. 7(b), then a quartz plate 1 is etched by using the resist pattern 14a as an etching mask as shown in FIG. 7(c), and moreover the resist pattern 14a is removed to form a shifter pattern 16 on the quartz plate 1 as shown in FIG. 7(d). At this time, a film thickness d caused by the etching is set so as to meet $\lambda / \{2(n-1)\}$ where it is assumed that the wavelength of exposure light is λ and the refractive index relative to the exposure wavelength of the quartz plate 1 is n .

[0143]

Then, as shown in FIG. 7(e), a resist film 2R made of the resist (I) in which carbon is dispersed and which is

prepared in the preparation example 1 is applied up to a film thickness of 420 nm to perform desired-shaped electron-beam writing. Even at the time of the above exposure, it is effective to form a conductive film for preventing charge-up thereof similarly to the case of writing the shifter pattern 16. In this embodiment, for example, a conductive film having a sheet resistivity of 30 M Ω /cm² is widely attached onto the resist film 2R when writing of the shifter pattern 16 is performed.

[0144]

Then, as shown in FIG. 7(f), a shade pattern 2 made of the resist (I) in which carbon is dispersed is formed by development. Moreover, the shade pattern 2 is performed by heat and/or illumination with DUV and/or both. By performing the above treatment(s), it is possible to enhance the illumination-resistant characteristic of the shade pattern 2 relative to exposure light.

[0145]

As a result of measuring the OD value of the thus-formed shade pattern 2 made of the resist (I) in which carbon is dispersed and formed so as to having a remaining film thickness of 400 nm, results same as the case of the above sixth and seventh embodiments are obtained even for KrF and ArF excimer laser beams. Therefore, even in the case of the eighth embodiment, it is clarified that the shade pattern 2 is proper as the shading portion of a Levenson phase-shift mask for KrF and ArF excimer laser

beam exposures. In addition, even by using the resists in which nanoparticles are dispersed and which are prepared in the preparation examples 3 and 4, it is possible to form Levenson phase-shift masks similarly.

[0146]

According to this embodiment, operations and effects same as those of the above sixth embodiment are obtained. That is, it is possible to enhance the pattern dimensional accuracy and resolution. Moreover, a defect such as removal of the shade pattern 2 or the like does not occur. Furthermore, it is possible to greatly improve the yield in the mask manufacturing process from 30%, which is obtained by the above normal mask, to 90%. Furthermore, it is possible to decrease the TAT for manufacturing a mask to 1/2 shorter than the case of manufacturing a normal mask.

[0147]

(Ninth Embodiment)

For this embodiment, a case will be described in which the present invention is applied to a method for manufacturing a semiconductor integrated-circuit device having a twin-well CMIS (Complementary MIS) circuit by referring to FIG. 8.

[0148]

FIG. 8 is a cross-sectional view showing essential portions of a wafer 5 in the process for manufacturing the above semiconductor integrated circuit device. A semiconductor substrate 5S constituting the wafer 5 is made,

for example, of a Si single crystal whose a plan view is an n-type and is formed in a circle. An n-well NWL and a p-well PWL are, for example, formed on the upper portion of the substrate 5S. For example, phosphorus or As which is an n-type impurity is introduced into the n-well NWL. Moreover, for example, boron that is a p-type impurity is introduced into the p-well PWL. The n-well NWL and p-well PWL are formed as follows, for example.

[0149]

First, a wafer alignment mark for mask alignment is formed on the semiconductor substrate 5S. It is also possible to form the wafer alignment mark at the time of forming a well by adding a selective oxidation step. Then, as shown in FIG. 8(a), an oxide film 21 is formed on the semiconductor substrate 5S and then a resist pattern 22a for a mask for ion implantation is formed on the oxide film 21. Then, for example, phosphorus is implanted. The resist pattern 22a for the ion-implantation mask is formed by using both an i-line reduction projection exposure system and an i-line mask M having a shade pattern 2 made of the resist in which carbon is dispersed and which is described in the above first embodiment.

[0150]

In this case, because the minimum pattern width is a large value, for example, of 2 μm in this process, i-line lithography is used. As the resist pattern 22a provided on the wafer 5, for example, a non-chemical amplified positive

resist is used which is made of novolac resin having a sensitivity for an i-line and diazonaphthoquinone. Moreover, by using the mask M formed in any one of the third, fourth, and fifth embodiments, it is also possible to form the resist pattern 22a for an ion-implantation mask, similarly.

[0151]

Thereafter, the resist pattern 22a is removed through ashing and the oxide film 21 is removed. Then as shown in FIG. 8(b), an oxide film 23 is formed on the semiconductor substrate 5S and subsequently a resist pattern 22b for an ion-implantation mask is formed on the oxide film 23. Then, for example, boron is implanted. The resist pattern 22b for the ion-implantation mask is formed by using both an i-line reduction projection exposure system and an i-line mask M having the shade pattern 2 made of the resist in which carbon is dispersed and which is described in the first embodiment.

[0152]

Also in this case, because the minimum pattern width is a large value, for example, of 2 μm in the above process, i-line lithography is used. As the resist pattern 22b provided on the wafer 5, for example, a non-chemical amplified positive resist is used which is made of novolac resin having a sensitivity for an i-line and diazonaphthoquinone. Moreover, by using the mask M formed in any one of the third, fourth, and fifth embodiments, it

is also possible to form the resist pattern 22b for an ion-implantation mask, similarly.

[0153]

Then, the resist pattern 22b and oxide film 23 are removed. Thereafter, as shown in FIG. 8(c), a field insulation film 24 for separation, which is made of, for example, a silicon oxide film is formed on the principal plane (element forming plane) of the semiconductor substrate 5S in the form of a groove-like isolation. A LOCOS (Local Oxidization of Silicon) method may be used as an isolation method. Both a KrF-excimer-laser-beam reduction projection exposure system and a mask M for a KrF excimer laser beam having the shade pattern 2 made of the resist in which carbon is dispersed and which is described in the first embodiment are used for the lithography at the time of forming the isolation.

[0154]

An nMIS Qn and a pMIS Qp are formed in an active area surrounded by the field insulation film 24. Gate-insulating films 25 of the nMIS Qn and pMIS Qp are each composed, for example, of a silicon oxide film through the thermal oxidization method. Moreover, gate electrodes 26 of the nMIS Qn and pMIS Qp are each formed by depositing a gate-forming film made of, for example, low-electrical-resistance polysilicon through a CVD method or the like, thereafter lithographing the film by both an ArF-excimer-laser-beam reduction projection exposure system and a mask

M for an ArF excimer laser beam having the shade pattern 2 composed of the resist in which carbon is dispersed and which is described in the first embodiment, and the etching the film. At this time, as the resist provided on the wafer 5, for example, an acrylic-resin-based chemical amplified resist is used. It is also possible to form each gate electrode 26 through lithography performed by using both a KrF-excimer-laser-beam reduction projection exposure system and a Levenson phase-shift mask for a KrF excimer laser beam having the shade pattern 2 composed of the resist in which carbon is dispersed and which is described in any one of the sixth to eighth embodiments. However, it is more preferable to use ArF-excimer-laser-beam exposure from the viewpoint of dimensional accuracy. It is still more preferable to use the phase shift mask described in the sixth, seventh or eighth embodiment because dimensional accuracy thereof is improved.

[0155]

Each semiconductor region 27 of the nMIS Q_n is formed in self-alignment relative to each gate electrode 26 by introducing, for example, phosphorus or arsenic or the like into the semiconductor substrate 5S through ion implantation using each gate electrode 26 as a mask. Moreover, the semiconductor region 28 of the pMIS Q_p is formed in self-alignment relative to each gate electrode 26 by introducing, for example, boron into the semiconductor substrate 5S through an ion implantation method or the like

using the gate electrode 26 as a mask. However, the gate electrode 26 is not restricted to an electrode formed by a low-electrical-resistance polysilicon single film and various modifications of the electrode 26 can be made. For example, the electrode 26 may be formed as a so-called polycide structure in which a silicide layer made of tungsten silicide or cobalt silicide or the like is provided on a low-electrical-resistance polysilicon film, or as a so-called polymetal structure in which a metallic film made of tungsten or the like is provided on a low-electrical-resistance polysilicon film through a barrier conductive film made of titanium nitride or tungsten nitride or the like.

[0156]

First, an interlayer dielectric film 29a formed, for example, of a silicon oxide film is deposited on the semiconductor substrate 5S by a CVD method or the like as shown in FIG. 8(d), and then a polysilicon film is deposited on the film 29a by a CVD method or the like. Then, each wiring 30L and each resistance 30R formed of a polysilicon film are formed by lithographing the polysilicon film by means of both a KrF-excimer-laser-beam reduction projection exposure system and a mask M for a KrF excimer laser beam having the shade pattern 2 made of the resist in which carbon is dispersed and which is used in the first embodiment, by etching and patterning the film, and then by introducing an impurity into a predetermined

area of the patterned polysilicon film. A chemical amplified resist, for example, using, as a base resin, phenol resin having a sensitivity for a KrF excimer laser beam is used for the resist on the wafer 5 used to pattern the film. Because the requested pattern dimension and pattern accuracy are milder than those of a gate, the cost is reduced by using KrF excimer laser beam exposure having an exposure cost lower than that of ArF excimer laser beam exposure. Which of ArF excimer laser beam exposure or KrF excimer laser beam exposure is used is determined in accordance with the counterbalance between a necessary minimum dimension, a requested dimensional accuracy, and a cost required for the process.

[0157]

Thereafter, as shown in FIG. 8(e), an interlayer dielectric film 29b made, for example, of a silicon oxide film is deposited on the semiconductor substrate 5S by a CVD method or the like, and then contact holes 31 from which the semiconductor regions 27 and 28 and portions of the wiring 30L are exposed are perforated through the interlayer dielectric films 29a and 29b by using both a KrF-excimer-laser-beam reduction projection exposure system and a half-tone phase-shift mask for a KrF excimer laser beam having the shade pattern 2 made of the resist in which carbon is dispersed and which is used in the second embodiment, and thereby by performing lithography and etching. At the time of the above patterning, a chemical

amplified resist using, as a base resin, a phenol resin having a sensitivity for a KrF excimer laser beam is used as the resist on the wafer 5.

[0158]

Because each diameter of the contact holes 31 is, for example, 0.18 μm , KrF excimer laser beam exposure is used. However, for example, in the case where a diameter smaller than 0.15 μm is required, it is preferable to use an ArF excimer laser exposure. This is because it is difficult to stably resolve smaller holes than 0.15 μm in diameter by KrF excimer laser beam exposure.

[0159]

Moreover, as shown in FIG. 8(f), a first-wiring layer 32 is formed by successively depositing, on the semiconductor substrate 5S, metallic films made of titanium (Ti), titanium nitride (TiN), and tungsten (W) by means of a sputtering method or a CVD method or the like, then by lithographing the films by means of using both a KrF-excimer-laser-beam reduction projection exposure system and the mask M for a KrF excimer laser beam having the shade pattern 2 made of the resist in which carbon is dispersed and which is used for the first embodiment, and by performing etching. A chemical amplified resist using, as a base resin, phenol resin having a sensitivity for a KrF excimer laser beam is used on the wafer 5 at the time of patterning the wiring 22. Wiring layers from a second wiring layer downward are formed similarly to the first

wiring layer 32 to manufacture a semiconductor integrated circuit device. In this case, because a wiring pitch therebetween is, for example, 0.36 μm , KrF excimer laser beam exposure is used. However, because of a relation between a resolution and a wiring pitch, ArF excimer laser beam exposure is used in the case of forming a wiring-pitch pattern at, for example, 0.3 μm .

[0160]

In the case of custom-made LSI products, mask debug is frequently executed mainly on the first wiring layer 32. Speed of the TAT for supplying a mask to the first wiring layer 32 decides the product development force, and thereby the necessary number of masks required increases, too. Therefore, it is eminent effective to apply the present invention to this process. Moreover, the minimum pattern dimension of the second wiring layer is, for example, 0.35 μm (a pattern pitch is, for example, 0.8 μm) whose a value is large enough in comparison with an exposure wavelength (0.248 μm). Therefore, the KrF-excimer-laser-beam mask M having the shade pattern 2 made of the resist in which carbon is dispersed and which is used in the first embodiment of the present invention is applied the second wiring layer.

[0161]

By using the mask M having the shade pattern 2 containing nanoparticles represented by carbon of the present invention, it is possible to correspond to i-line,

KrF, and ArF. Therefore, because a proper light source and a proper exposure system may be used in accordance with a dimension thereof, this is useful for reduction in cost. Moreover, it is possible to achieve the lower cost than the above normal mask, and to shorten the TAT. Furthermore, the mask M having the shade pattern 2 containing nanoparticles represented by carbon is stable relative to exposure light, and both the transmittance and the shape of the shade pattern 2 provided on the mask M are not changed even after a KrF excimer laser beam of 700 J/cm^2 is illuminated which is the quantity of exposure light corresponding to production of 3,000,000 custom-made LSIs.

[0162]

As described above, the present invention having been made by the present inventors is specifically explained in accordance with the embodiments. However, the present invention is not restricted to the above-mentioned embodiments. It is needless to say that various modifications of the present invention can be made without departing from the gist thereof.

[0163]

For example, a shade pattern may be removed from a mask by means of peeling. That is, the shade pattern may be removed therefrom, with the shade pattern being attached to an adhesive tape.

[0164]

Moreover, the ninth embodiment has explained the case

where the present invention is applied to a method for manufacturing a semiconductor device having a CMIS circuit. However, the present invention is not restricted to the above case and various modifications thereof can be made. For example, it is possible to apply the present invention to a semiconductor device having a memory circuit such as a DRAM (Dynamic Random Access Memory), an SRAM (Static Random Access Memory), a flash memory (EEPROM: Electrically Erasable Programmable Read Only Memory) or the like, or a semiconductor device having a logic circuit such as a microprocessor or the like, or a mixed-type semiconductor device having both the above memory and logic circuit on the same semiconductor substrate.

[0165]

The above explanation is mainly that the present invention has been made by the present inventors is applied to a semiconductor device manufacturing method which is an applicable field serving as the background thereof. However, the present invention is not restricted to this, and can be also applied, for example, to a method for manufacturing a liquid-crystal panel, a disk array, a magnetic disk head, or a micro-machine.

[0166]

[Effect of the Invention]

Among aspects of the invention disclosed by this application, advantages obtained from typical aspects of the present invention will be briefly described below.

(1) According to the present invention, by using a photomask having a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder, it is possible to obtain a sufficient shading characteristic in such an area that exposure light has a wavelength from 100 nm to several hundreds nm.

(2) According to the present invention, by using a photomask having a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder, it is possible to obtain a photomask having such a high light-resistant characteristic that the shading characteristic of the mask is not changed even after the mask is used for a long time.

(3) According to the present invention, by using a photomask having a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder, it is possible to exclude an etching step at the time of forming a mask pattern of the photomask, and therefore decrease the photomask manufacturing time.

(4) According to the above item (3), by developing or manufacturing a semiconductor device through the exposure treatment using the above photomask, it is possible to decrease the developing period or the manufacturing time of the semiconductor device.

(5) According to the present invention, by using a photomask having a shade pattern containing at least nanoparticles and a binder, it is possible to exclude an etching step at the time of forming a mask pattern of the

photomask, and thereby reduce the cost of the photomask.

(6) According to the above item (5), by manufacturing a semiconductor device through the exposure treatment using the photomask, it is possible to reduce the cost of the semiconductor device.

(7) According to the present invention, by using the above photomask, it is possible to develop a small quantity of various kinds of semiconductor devices for a short time and manufacture the semiconductor devices at a low cost.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1]

An explanatory view of an exposure method in a manufacturing process of a semiconductor device that is an embodiment of the present invention.

[FIG. 2]

An example of the photomask used by an exposure method described in FIG. 1, wherein (a) is a general plan view thereof and (b) is a cross-sectional view of the photomask taken along line A-A' in (a).

[FIG. 3]

Each of (a) to (c) is a cross-sectional view of an essential portion in the manufacturing process of a photomask used in the exposure method described in FIGs. 1 and 2.

[FIG. 4]

A characteristic diagram showing a spectral characteristic of a resist (I) in which carbon is dispersed,

the carbon constituting a pattern of the mask used in the exposure method that is an embodiment.

[FIG. 5]

Each of (a) to (g) is a cross-sectional view of an essential portion in the manufacturing process of a photomask that is another embodiment of the present invention.

[FIG. 6]

Each of (a) to (e) is a cross-sectional view of an essential portion in the manufacturing process of a photomask that is another embodiment.

[FIG. 7]

Each of (a) to (f) is a cross-sectional view of an essential portion in the manufacturing process of a photomask that is still another embodiment of the present invention.

[FIG. 8]

Each of (a) to (f) is a cross-sectional view of an essential portion in the manufacturing process of a semiconductor device that is another embodiment of the present invention.

[FIG. 9]

A characteristic diagram showing a spectral characteristic of a typical electron-beam resist using phenol resin as a base studied by the present inventors.

[Symbols]

1 quartz plate (glass plate, mask substrate, mask plate)
2 shade pattern
2R photoresist film
3 exposure light
4 projection lens
5 semiconductor wafer
5S semiconductor substrate
6 photoresist
7a wafer alignment mark
7b reticle alignment mark
8 shade band
9a pellicle frame
9b pellicle film
10 reticle stage
11 contact surface
12 water-soluble conductive layer
13 shifter film
13a shifter pattern
14 electron-beam resist
14a resist pattern
15 photo-reactive shifter film
15a shifter pattern
16 shifter pattern
21 oxide film
22a, 22b resist pattern
23 oxide film

24 field insulation film
25 gate insulating film
26 gate electrode
27 semiconductor region
28 semiconductor region
29a, 29b interlayer dielectric film
30L wiring
30R resistance
31 contact hole
32 first-wiring layer
M photomask
PA pattern area
EB electron beam
NWL n-wellF
PWL p-well
Qp p-channel MIS·FET
Qn n-channel MIS·FET

[Document] Document of Abstract

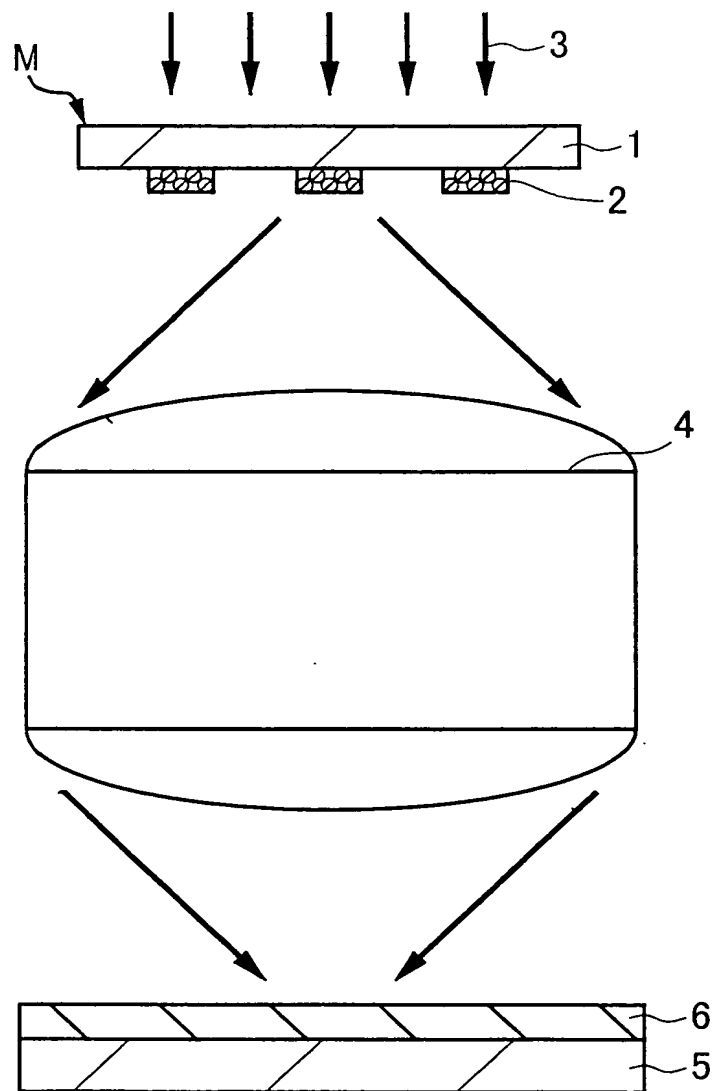
[Abstract]

[Problems] Developing a small quantity of various kinds of semiconductor devices in a short time, and realizing a photomask suitable to be manufactured at a low cost.

[Means for solving the Problems] A shade pattern 2 of a photomask M is constituted by containing nanoparticles such as carbon in an organic film such as a photoresist film. A pattern is transferred to a photoresist 6 on a semiconductor wafer 5 by means of the reduction projection exposure using the photomask M. At the time of the above exposure, as exposure light 3, it is possible to select exposure light within a range of wide wavelengths including i-line, KrF excimer laser beam, ArF excimer laser beam, or the like.

[Selected Figure] FIG. 1

FIG.1



M: PHOTOMASK

1: QUARTZ PLATE

(GLASS PLATE, MASK SUBSTRATE, MASK PLATE)

2: SHADE PATTERN

3: EXPOSURE LIGHT

5: SEMICONDUCTOR WAFER

FIG.2A

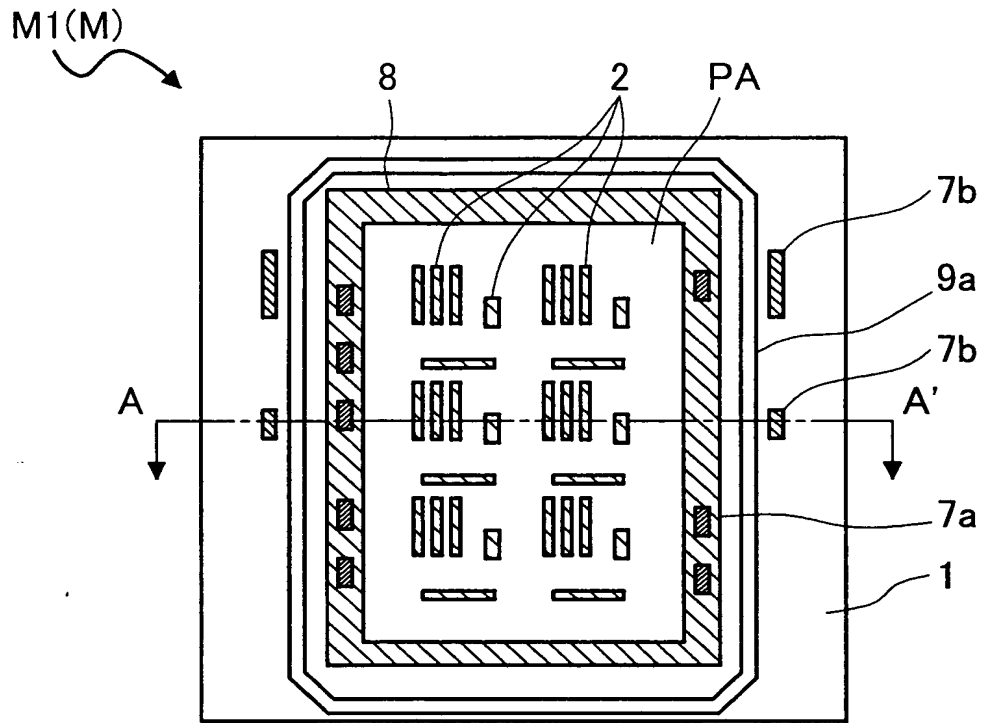


FIG.2B

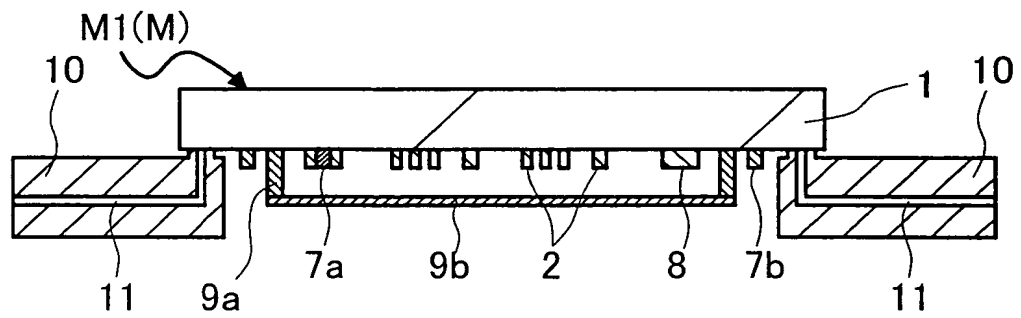


FIG.3A

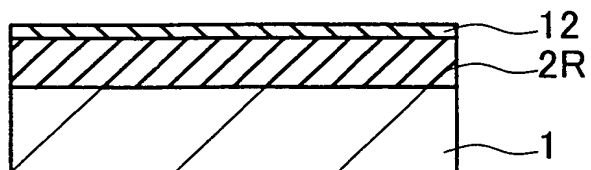


FIG.3B

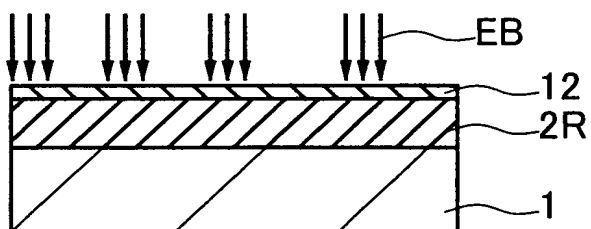


FIG.3C

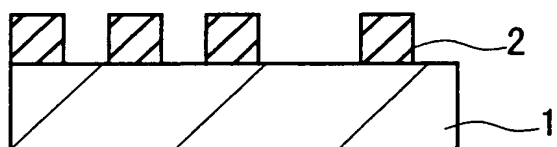


FIG.4

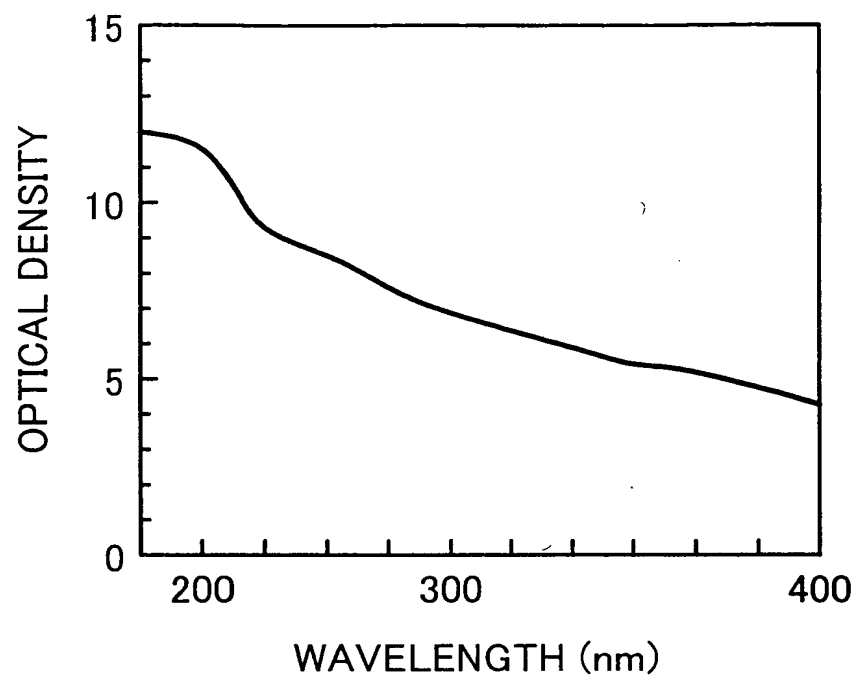


FIG.5A

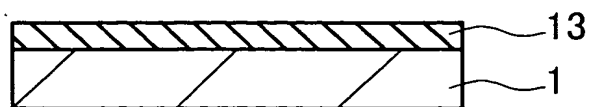


FIG.5B

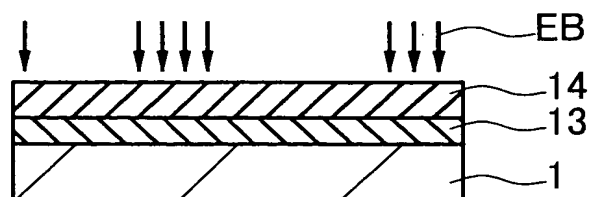


FIG.5C

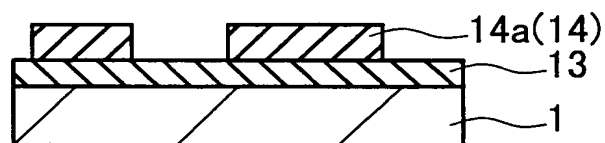


FIG.5D

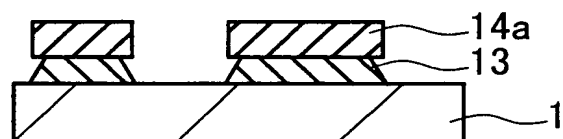


FIG.5E

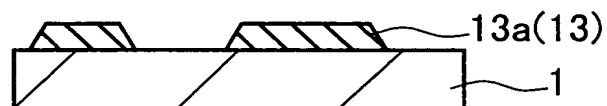


FIG.5F

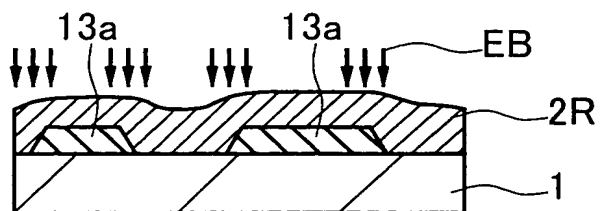


FIG.5G

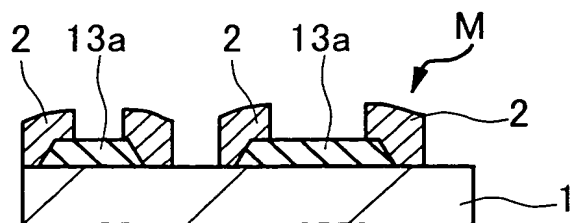


FIG.6A

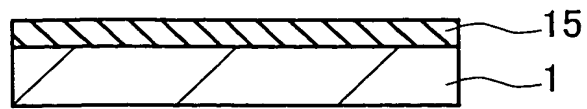


FIG.6B

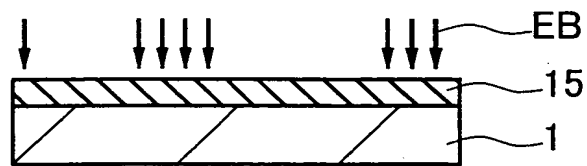


FIG.6C

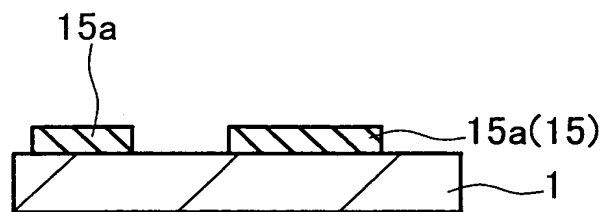


FIG.6D

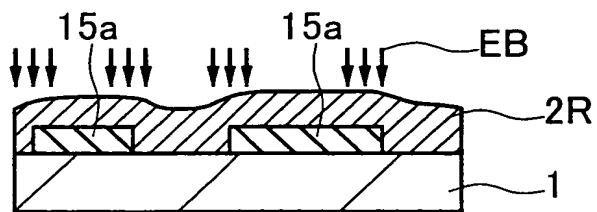


FIG.6E

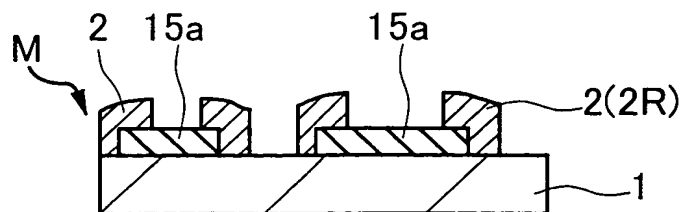


FIG.7A

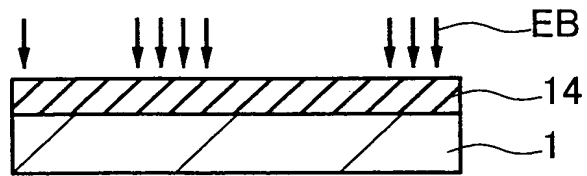


FIG.7B

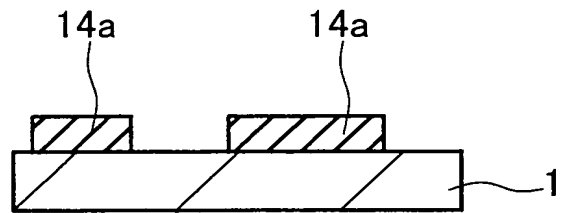


FIG.7C

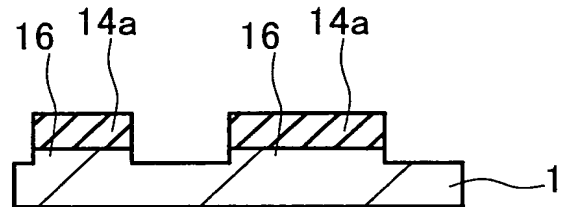


FIG.7D

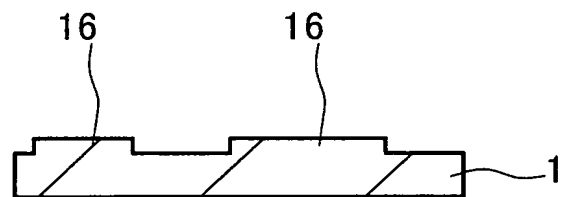


FIG.7E

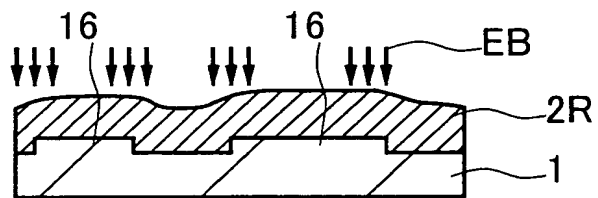


FIG.7F

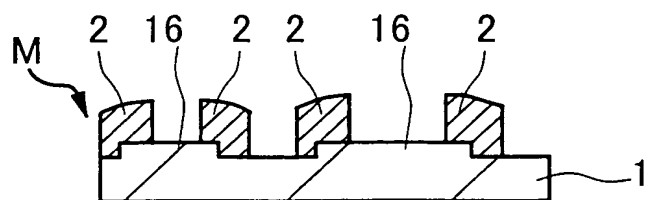


FIG.8A

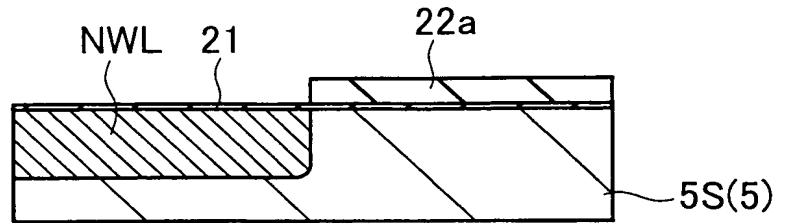


FIG.9

